ENTWICKLUNG EINES NICHTLINEAREN RAMAN - SPEKTROMETERS MIT KONTINUIERLICHEN ERREGUNGSLASERN

HOCHAUFLÖSENDE CARS - SPEKTROSKOPIE AN EINFACHEN GASEN

HENNING FRUNDER

Diss München
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544308_0020

ENTWICKLUNG EINES NICHTLINEAREN RAMAN - SPEKTROMETERS MIT KONTINUIERLICHEN ERREGUNGSLASERN

HOCHAUFLÖSENDE CARS - SPEKTROSKOPIE AN EINFACHEN GASEN

DISSERTATION

der

FAKULTÄT FÜR PHYSIK

der

LUDWIG - MAXIMILIANS - UNIVERSITÄT MÜNCHEN

vorgelegt von
Henning Frunder
aus Leipzig

München, am 29. Juli 1983

1. Gutachter: Prof. Dr. H.W. Schrötter

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther

Tag der mündlichen Prüfung: 26.1.1984

Herstellung: Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München

Meinen Eltern gewidmet

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Entwicklung und Anwendung eines nichtlinearen Raman-Spektrometers mit kontinuierlichen Erregungslasern für den Einsatz in der hochauflösenden CARS-Spektroskopie an verdünnten molekularen Gasen.
Bei der nichtlinearen Raman-Spektroskopie ist die erreichbare Auflösung nicht durch die Spektrometerauflösung, sondern durch die Linienbreiten der Erregungslaser begrenzt. Dadurch können erstmals Raman-Spektren mit der im Infraroten seit längerer Zeit üblichen Genauigkeit beobachtet und vermessen werden. Die geringen Raman-Streuquerschnitte (Größenordnung 10^{-30} cm^2/sr) erfordern jedoch hohe Erregungs-Laserleistungen und stabile Versuchsbedingungen.

In Abschnitt 2 werden wichtige Ergebnisse aus der Theorie der nichtlinearen Raman-Streuung vorgestellt und erläutert. Die folgenden Eigenschaften des CARS-Prozesses werden diskutiert:

- Die Dispersion der nichtlinearen Suszeptibilität, die die spektrale Information einer CARS-Messung liefert,
- die Phasenanpassung als Voraussetzung für das Entstehen des CARS-Signals und
- die CARS-Signalleistung in Abhängigkeit von Erregungsleistung, Teilchenzahl, Linienbreite und Streuquerschnitt.

Aus der Berechnung eines Stickstoff-CARS-Signals, der Diskussion von Laser-Linienbreiten, Frequenz- und Amplitudenstörungen sowie des CARS-Signal-Rausch-Verhältnisses wird ein experimentelles Konzept für die CARS-Spektroskopie mit kontinuierlicher Lasererregung abgeleitet:

Die Vorteile kontinuierlicher Lasererregung, wie im Vergleich zu den Raman-Linienbreiten vernachlässigbare Laser-Linienbreiten, keine merkliche Deformation durch Sättigungseffekte, Anwendung hochempfindlicher Photonenzähltechnik, können erst bei Steigerung der Laserleistung über die üblicherweise außerhalb des Laser-Resonators verfügbare Grenze voll genutzt werden.

In Abschnitt 3 werden verschiedene Verfahren zur Erhöhung der Erregungs-Laserleistung untersucht und die dabei erzielten Ergebnisse bei CARS-Messungen an Methan vorgestellt:

1. Das CARS-Experiment mit 4,4 W Einmodenleistung und 300 mW Farbstofflaserleistung zeigt die Grenze der Nachweisempfindlichkeit im Spektrum von Methan bei 13,3 mbar außerhalb des Laserresonators.

2. Der Einsatz eines Resonator-Güteschalters (cavity dumper) im Argonlaser für Impulsbetrieb mit Spitzenleistungen von 120W erbringt einen Signalgewinn von 20% bei Methan. Er liegt damit in der Größenordnung der quantitativen Abschätzung des CARS-Signals, ist jedoch unzureichend für eine Weiterverfolgung dieser Methode.

3. Der Einsatz einer Vielfachreflexionszelle ermöglicht bei hohen Spiegelreflektivitäten im CARS-Erregungs- und Signalfrequenzbereich und Anpassung von Wechselwirkungslänge in der Zelle an die CARS-Kohärenzlänge der Gas-Spezies eine quadratische Signalverstärkung in Abhängigkeit von der Durchlaufzahl. Das Experiment erbrachte wegen mangelnder Spiegelreflektivität keinen entscheidenden Signalgewinn, der Betrieb der Meßzelle stellt hohe Justieranforderungen.

4. Der Einbau des CARS-Streuvolumens in den Argon-Laserresonator mit linearer Resonatorverlängerung erbrachte bei IC-Leistungen von 50 W in jeder Richtung erstmals eine drastische Signalsteigerung um den Faktor 55 gegenüber dem ersten Experiment außerhalb des Laser-Resonators. Die Modenstabilität des verlängerten Ar^+-Lasers konnte durch eine aktive Stabilisierung an einer I_2-Absorption zwar verbessert, aber nicht ausreichend gewährleistet werden. CARS-Interferenzen durch hin- und rücklaufende Erregerstrahlung sowie Rückkoppelung des Farbstofflasers waren weitere Störungen.

5. In dem nachfolgend entwickelten Ringlaser auf der Basis eines kommerziellen Argonlasers mit integrierter CARS-Meßzelle wurde bei Erregungs-Einmodenleistungen von 200 W in einer Richtung im Ring und 300 mW Farbstofflaserleistung ein CARS-Signal von Methan bei 26 mbar von 2×10^5cps im Maximum erzielt (Gewinnfaktor gegenüber Experiment 1: 1×10^4).
   Die Untersuchung der Ringlaserfunktion bestätigt die Existenz umlaufender Wellen in unterschiedlichen transversalen Moden in beiden Umlaufrichtungen (TEM_{00}↻ und TEM_{01}↻) mit geringer Wechselwirkung.

Die beobachtete Asymmetrie der Laserverstärkung $P_1\circlearrowleft \simeq 1{,}2\ P_1\circlearrowright$ in dieser Resonatorkonfiguration sollte den Ein-Richtungsbetrieb durch den Einbau einer Modenblende ermöglichen. Die erstmals beobachteten hohen IC-Leistungen im Ar^+-Ringresonator können durch gain-Messungen am Plasmarohr und die daraus berechneten Sättigungsparameter bestätigt werden. Für das Verhältnis von homogener zu inhomogener Linienbreite wird bei diesen Leistungen im 514nm-Laserübergang ein Wert von 0,13 gefunden.

Die Leistungsfähigkeit der gegenüber 4. verbesserten aktiven Stabilisierung wurde mit einer Störungs-Spektralanalyse dokumentiert. Daraus wird eine Linieninstabilität kleiner als 400 kHz/h abgeleitet.

In Abschnitt 4 werden die hochaufgelösten Gas-Raman-Spektren, die mit dem hier entwickelten cw-CARS-Spektrometer aufgenommen werden konnten, vorgestellt und diskutiert.

1. Der Stickstoff-Q-Zweig: Hier gelang zum ersten Mal eine vollständige Auflösung und die Vermessung der Rotationslinien $0 \leq J \leq 22$. Die Berechnung der Spektren bestätigt den aus einem konventionellen Spektrum (S-,Q-,O-Zweig) /13/ mit 0,15 cm^{-1} Auflösung gefundenen Wert für ΔB mit gleicher Standardabweichung. Für ΔD wird ein in der Größenordnung richtiger Wert gefunden. Die eigene Meßwertstreuung läßt einen gegenüber Ref. /13/ zehnmal genaueren ΔB-Wert zu. Dieser kann jedoch nur innerhalb der bisher erreichten Genauigkeit der FSR-Bestimmung des Frequenzmarkierungs-Fabry-Perot-Interferometers gesichert werden.

2. Methan: Die Analyse der ν_1-Q-Zweig Spektren und deren Berechnung auf der Basis der "Pentaden"-Analysen aus /81/ und /82/ führen zu einer zunächst empirisch gefundenen Neubestimmung von Raman-Übergangsfrequenzen für $6 \leq J \leq 10$. Mit diesen geänderten Energieeigenwerten können eigene Spektren und aus der Literatur vorliegende CARS-, SRGS- und IRS-Spektren des ν_1-Q-Zweigs mit guter Übereinstimmung simuliert werden. Die Simulationen der ν_3-Q^+-Zweig Spektren mit Daten aus /81/ zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung (Abweichung $\leq 7 \times 10^{-3}$ cm^{-1}).

Die Messung der Druckabhängigkeit des CARS-Signals im ν_1-Q-Zweig zwischen 13 mbar und 1000 mbar ergibt einen etwa quadratischen Zusammenhang zwischen Teilchenzahl und CARS-Signal sowohl für die maximale als auch für die integrierte Signalleistung.

3. Ammoniak: Der ν_1-Q-Zweig bei 3335 cm^{-1} konnte zum ersten Mal im Raman-Effekt vollständig aufgelöst werden. Die Zuordnung der Übergänge nach Q(J,K) und der Vergleich der Übergangsenergien mit denen aus IR-spektroskopisch gestützten Modellrechnungen durch Š. Urban und D. Papoušek, /97/, ergibt für die erste Analyse eine Übereinstimmung mit Abweichungen kleiner als 0,02 cm^{-1}.

4. Benzol: Die J,K-abhängigen Rotationsübergänge im ν_1-Q-Zweig von Benzol sind im CARS-Spektrum bei 17 mbar wegen ihrer geringen Frequenzabstände im Vergleich zu dopplerbegrenzten Linienbreite nur als Kontur in der Enveloppe sichtbar. Es wird jedoch erstmals der ν_1-Übergang von der thermisch besetzten ν_{20}-Schwingung registriert und dessen Anharmonizitätskonstante bestimmt. Ein weiteres Signalmaximum mit einem Wellenzahlabstand von -0,695 cm^{-1} zum Hauptmaximum wird als $^{13}C^{12}C_5H_6$-Isotopenlinie der ν_1-Schwingung gedeutet und dies durch eine Abschätzung der Isotopieverschiebung belegt.

5. Schwefelwasserstoff: Hier gelingt mittels CARS-Spektroskopie erstmals die vollständige Auflösung des ν_1-Q-Zweigs. Eine Spektrenanalyse zusammen mit zwei Arbeitsgruppen aus Kanada und Frankreich ist in Vorbereitung.

In Abschnitt 5 werden die Voraussetzungen für die Beobachtungen der stimulierten Raman-Verstärkung bzw. des stimulierten Raman-Verlusts (SRGS bzw. IRS) diskutiert. Eine Abschätzung des IRS-Stickstoffsignals im Maximum des Q-Zweigs bei 10 mbar zeigt, daß bei Anregung im Argon-Laserresonator wegen der nichtlinearen Verstärkung des aktiven Mediums ein Signal-Rausch-Verhältnis von 11000 erzielt werden kann. Der durch die Photonenstatistik der Laseremission gesetzte Grenzwert ist wegen der vornehmlich niederfrequenten Intensitäts- und Frequenzstörungen im Laser nur mit hochfrequenten Modulationstechniken annähernd erreichbar.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
1.1	Die Entwicklung der nichtlinearen Raman-Spektroskopie	1
1.2	Aufgabenstellung	2
2.	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Die nichtlineare Suszeptibilität 3. Ordnung	5
2.1.1	Phänomenologische Betrachtungen und Symmetrieüberlegungen	5
2.1.2	Das klassische Oszillatormodell für $\chi^{(3)}$	7
2.1.3	Quantenmechanische Berechnung von $\chi^{(3)}$	8
2.2	Die induzierte Polarisation P_{as} als Quelle elektromagnetischer Strahlung	12
2.3	Eigenschaften des CARS-Prozesses	13
2.3.1	Das Frequenzverhalten von $\chi^{(3)}$	13
2.3.2	Eigenschaften der CARS-Signalstrahlung	14
2.4	Energieaustausch	15
2.5	Die CARS-Signalleistung	17
2.5.1	Übergang zu fokussierten Laserstrahlen	18
2.5.2	Berechnung eines Stickstoff-CARS-Signals	19
2.6	Laser-Linienbreiten	23
2.6.1	Theoretische Grenze in Laser-Resonatoren	23
2.6.2	Plasmarauschen	24
2.6.3	Frequenzstabilität und Amplitudenkonstanz	25
2.6.4	Linienbreiten in kontinuierlichen Farbstofflasern	25
2.7	CARS-Signal-Rausch-Verhältnis	26
2.8	Experimentelles Konzept	28

		Seite
3.	Experimenteller Teil	29
3.1	Experiment außerhalb des Laser-Resonators	30
3.2	Einsatz eines cavity dumpers (Güteschalters) im Argon-Festfrequenzlaser	35
3.2.1	Funktion der Resonator-Güteschaltung	35
3.2.2	Einsatz des cavity dumpers im Versuch	36
3.3	Die Vielfachreflexionszelle	39
3.3.1	Das CARS-Signal bei Vielfachreflexion	39
3.3.2	Einsatz der Vielfachreflexionszelle im Versuch	41
3.4	Das intra-cavity CARS Experiment mit linearer Resonatorverlängerung	43
3.5	Das CARS-Experiment im Argonlaser-Ringresonator	52
3.5.1	Der Experimentiertisch	52
3.5.2	Der Argon-Laserresonator mit integrierter CARS-Meßzelle	53
3.5.3	Ringlaseraufbau	57
3.5.4	Ringlasergeometrie und Laserfunktion	58
3.5.5	Resonatoreigenschaften	59
3.5.6	Laserbetrieb im Ringresonator	63
3.5.6.1	IC-Leistung im Ringresonator	63
3.5.6.2	Die gain-Messungen im Multimodenbetrieb	64
3.5.6.3	Das Einmodenverhalten	67
3.5.7	Die optische Diode	68
3.5.8	Asymmetrie der Laserverstärkung	69
3.6	Die aktive Stabilisierung	70
3.7	Die Wellenlängenmessung	76
3.8	Die CARS-Versuchsanordnung mit Argon-Ringlaser	77

		Seite
4.	Meßergebnisse, Auswertungen und Diskussion	80
4.1	Vorbemerkungen	80
4.2	Stickstoff	82
4.2.1	Experimentelle Stickstoffspektren	82
4.2.2.	Die Simulation des 133 mbar Stickstoffspektrums	84
4.3	Methan	88
4.3.1	Der ν_1-Q-Zweig	88
4.3.2	Die Druckabhängigkeit des CARS-Signals im ν_1-Q-Zweig von Methan	92
4.3.3	Der ν_3-Q-Zweig von Methan	95
4.4	Der ν_1-Q-Zweig von Ammoniak	98
4.5	Der ν_1-Q-Zweig von Benzol	102
4.5.1	Motivation für eigene Messungen	102
4.5.2	Heiße Banden und Isotopenstruktur des ν_1-Q-Zweiges	105
4.6	Der ν_1-Q-Zweig von Schwefelwasserstoff	107
4.7	Bilanz der bisherigen Messungen	109
5.	Die Anwendung der inversen Raman-Streuung	109
6.	Literaturverzeichnis	112

1. Einleitung

1.1 Die Entwicklung der nichtlinearen Raman-Spektroskopie

Seit der erstmaligen Anwendung des Lasers zur Erregung von Raman-Spektren durch S.P.S. Porto und D.L. Wood 1962 /1/ und der darauf folgenden Renaissance der Raman-Spektroskopie hat sich eine Vielzahl von Laser-Raman-spektroskopischen Untersuchungsmethoden entwickelt.
Bei der spontanen inkohärenten Raman-Streuung ermöglicht die Anregung durch den intensiven monochromatischen und gut fokussierbaren Laserstrahl in Verbindung mit Gittermonochromatoren und Photovervielfachern oder Spektrographen und Photoplatten die Aufnahme von Raman-Spektren über große Energiebereiche mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis. Mit photographischer Registrierung ist dabei eine spektrale Auflösung von 0,05 cm^{-1} erreicht worden /2,3/.
Der Nachweis der stimulierten Raman-Streuung durch G. Eckhardt et al. 1962 /4/ und die Entdeckung der kohärenten anti-Stokesschen Raman-Streuung (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering, CARS) durch Maker und Terhune 1965 /5/ zeigten, daß bei hohen Laserleistungen auch kohärente, auf nichtlinearer Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlungsfeld beruhende Raman-Streuprozesse beobachtbar sind.
Dem geradezu stürmisch verlaufenden Fortschritt in der Lasertechnologie - Hochleistungs-Impulslaser, abstimmbare Farbstofflaser, Ringlaser - folgte die Entwicklung der kohärenten Raman-spektroskopischen Untersuchungsmethoden wie CARS, stimulierte Raman-Verstärkung (Stimulated Raman Gain Scattering, SRGS), inverse Raman Streuung, IRS, photo-akustische Raman Spektroskopie, PARS, und daraus abgeleitete Verfahren.
Diese Effekte beruhen auf einer Mischung zweier eingestrahlter Laserfrequenzen ω_1, ω_s durch die nichtlineare Suszeptibilität 3. Ordnung der Probe $\chi^{(3)}$ bei Abstimmung der Frequenzdifferenz auf eine Molekülresonanz, $\omega_R=\omega_1-\omega_s$, (Schwingung, Rotation, elektronische Absorption).
SRGS und IRS bewirken einen Energietransfer zwischen beiden Laserstrahlen.
Der Energietransfer in die Probe führt über die V-T Relaxation der angeregten Moleküle zu einer akustischen Welle, die bei PARS durch ein Mikrophon nachgewiesen werden kann.

Die CARS-Emission entsteht, wenn die Phasenanpassungsbedingung (Wellenvektordiagramm) erfüllt wird.

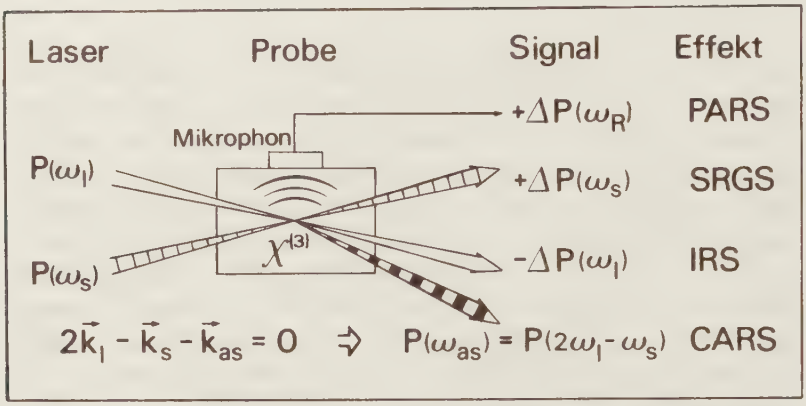


Abb. 1: Schematische Darstellung ausgewählter nichtlinearer Raman-Streuprozesse.

Besonders die CARS-Methode hat große Bedeutung erlangt

- bei analytischen (chemischen) Problemen, wie die Untersuchung von reaktiven Medien, Plasmen, Photofragmenten, fluoreszierenden Substanzen, Flammen, Stoßwellen, Abgasen, usw.,
- bei der molekülphysikalischen Strukturanalyse durch die hochauflösende Spektroskopie an nichtabsorbierenden Gasen und beim Resonanz-Raman-Effekt.

1.2 Aufgabenstellung

In der hochauflösenden Molekülspektroskopie an verdünnten Gasen bietet die CARS-Methode eine Reihe von Vorteilen gegenüber der spontanen Raman-Streuung und damit zugleich eine grundlegende Motivation für die vorliegende Arbeit:

- Die instrumentelle Auflösung ist nur durch die Linienbreiten der verwendeten Laser begrenzt.

- Durch die kubische Abhängigkeit von der Anregungsenergie und die kohärente Emission der Streustrahlung in einen kleinen Raumwinkel lassen sich wesentlich höhere Signalleistungen als beim spontanen Raman Effekt erzielen und zum Nachweis nutzbar machen.
- CARS enthält die gleiche spektrale Information wie die spontane Raman-Streuung.

Obwohl die cw-Lasertechnik (cw: continuous wave, d.h. kontinuierliche Laseremission) schon früh entwickelt war, ist die überwiegende Zahl der CARS-Arbeiten mit gepulsten Lasersystemen durchgeführt worden. Mit hohen Laserleistungen läßt sich zwar das schlechte Tastverhältnis mehr als kompensieren, es müssen jedoch Abstriche an Auflösung und Signalstabilität gemacht werden.
Gerade die kontinuierlichen Laser mit geringen Linienbreiten, $\leq 0{,}001\ cm^{-1}$, bzw. hoher Amplitudenkonstanz, < 1%, erfüllen gegenüber gepulsten Lasern (typ. $0{,}01\ cm^{-1}$ bzw. 10%) die Anforderung der hochauflösenden Molekülspektroskopie in idealer Weise. Es lassen sich bisher nicht erkennbare Strukturen in Raman-Schwingungs-Rotationsbanden und in reinen Rotations-Ramanspektren untersuchen und deshalb einige Molekülkonstanten (z.B. die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten α_e und γ_e und die Zentrifugal-Dehnungskonstanten D_{JK}) mit bedeutend höherer Genauigkeit bestimmen. Dies ist besonders für hochsymmetrische Moleküle von Bedeutung, für die sich diese Daten nicht aus Infrarot- bzw. Mikrowellenspektren gewinnen lassen. Mit den nichtlinearen Raman-Methoden kann man jetzt erstmals Daten mit einer Genauigkeit ermitteln, die sich der in der Absorptionsspektroskopie seit langem üblichen annähert.

Das Ziel war es deshalb, aufbauend auf den grundlegenden Arbeiten von Barrett und Begley /6/, Hirth und Vollrath /7/, Fabelinsky et al. /8/ eine leistungsfähige CARS-Apparatur mit kontinuierlichen Erregungslasern aufzubauen und zu erproben.
Zu Testzwecken eignet sich besonders Methangas. Die totalsymmetrische C-H Fundamentalschwingung bei $2916\ cm^{-1}$ ist wegen ihres hohen Raman-Streuquerschnittes schon oft mit nichtlinearen Verfahren gemessen worden /6,9,10,11,12/. Ein direkter Maßstab für die eigene experimentelle Entwicklungsarbeit liegt damit vor.

Sehr genaue Moleküldaten des elektronischen Grundzustandes von Stickstoff sind bisher nur aus der Messung des spontanen Raman-Effekts bekannt /13/. Mit der zu erwartenden höheren spektralen CARS-Auflösung und entsprechend präziser Laserfrequenzmessung sollte hier versucht werden, ein verbessertes Ergebnis zu erzielen.
Bei schwereren Molekülen (größeres Trägheitsmoment - kleinere Rotationskonstante), z.B. Benzol, lassen sich mit konventioneller Raman-Spektroskopie nur Bandkonturen beobachten; Q-Zweige von Schwefelwasserstoff und Ammoniak sind nur teilweise aufgelöst worden. Eine genaue Vermessung der nun auflösbaren Rotations-Schwingungs-Linien sollte zu neuen Ergebnissen führen und damit die physikalische Beschreibung dieser Moleküle verbessern helfen.

Bei der Aufnahme und Auswertung der CARS-Spektren ist zu beachten, daß

- die Streuintensität quadratisch vom Raman-Streuquerschnitt abhängt,
- die Natur des Effektes (interferierende Beiträge in der CARS-Dispersionsformel) zu teilweise erheblichen Verzerrungen der Linienprofile führt.

Bei der stimulierten Raman-Verstärkung bzw. beim inversen Raman-Effekt fehlen diese Einflüsse. Die Beobachtung mit kontinuierlicher Anregung ist jedoch bedeutend komplizierter /10/.
Ein großer Vorzug der kontinuierlich angeregten CARS-Streuung besteht allerdings darin, daß für die Signalregistrierung die hochempfindliche Photonenzähltechnik mit Photovervielfachern genutzt werden kann.
Die vorliegende Arbeit beschränkt sich deshalb auf die Entwicklung und Erprobung einer kontinuierlichen CARS-Apparatur.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden zunächst wichtige Ergebnisse aus der Theorie der nichtlinearen Raman-Streuung vorgestellt und erläutert. Für ausführliche Darstellungen wird auf die Literatur verwiesen: Quantenoptik, nichtlineare Optik in /14,15,16,17/; der Entwicklungsstand der kohärenten nichtlinearen Optik im allgemeinen in /18/ und der nichtlinearen Raman-Spektroskopie im speziellen in /19/ und /20/.
Bei Messungen an nichtabsorbierenden verdünnten Gasen genügt es, die Theorie auf isotrope Medien außerhalb der elektronischen Resonanz zu beschränken.
Die Intensitäten bei Raman-Streuprozessen, beschrieben durch die nichtlineare Suszeptibilität 3. Ordnung, werden im Hinblick auf Laser- und Detektoreinsatz, Nachweisgrenzen, Signal-Rausch-Verhältnis und Störungseinflüsse diskutiert. Dazu werden Ergebnisse der Laser-Theorie /21/ und der optischen Spektroskopie /22/ verwendet.
Zum Abschluß dieses Teils wird ein experimentelles Konzept für die CARS-Messung mit kontinuierlicher Laseranregung entworfen.

2.1 Die nichtlineare Suszeptibilität 3. Ordnung

2.1.1 Phänomenologische Betrachtungen und Symmetrieüberlegungen

Die halbklassische Beschreibung der Raman-Streuung folgt aus der Placzek'schen Polarisierbarkeitstheorie /23/: Die Wechselwirkung zwischen Strahlungsfeld $\underline{E}$ und Elektronenhülle eines Moleküls führt zu einem induzierten Dipolmoment

$$\underline{p} = \alpha \, \underline{E}. \tag{1}$$

Der Polarisierbarkeitstensor α ist in einem System, z.B. ein Ensemble von Molekülen in einem Gas, durch die makroskopische Suszeptibilität χ zu ersetzen. Für die Polarisationsdichte $\underline{P}$ folgt:

$$\underline{P} = \epsilon_0 \, \chi \, \underline{E}. \tag{2}$$

Mit der Entwicklung der Polarisierbarkeit nach Normalkoordinaten der Kernbewegung beschreibt man die bei Anlegen eines Wechselfeldes $\underline{E}(\omega)$ entstehende Streustrahlung, die neben der Frequenz des Strahlungsfeldes ω auch die Frequenz der Kernbewegung ω_R enthält, und zwar als Differenz $\omega-\omega_R$ die Stokes-, als Summe $\omega+\omega_R$ die anti-Stokes-Strahlung. Die nichtlinearen Effekte folgen aus einer Reihenentwicklung der Polarisationsdichte nach Potenzen der Strahlungsfeldstärke:

$$\underline{P} = \epsilon_o \chi^{(1)} \underline{E} + \epsilon_o \chi^{(2)} \underline{E}\,\underline{E} + \epsilon_o \chi^{(3)} \underline{E}\,\underline{E}\,\underline{E}. \qquad (3)$$

In Systemen mit Symmetriezentrum verschwinden alle Entwicklungsglieder gerader Potenz /24/, so daß nichtlineare Effekte erst über $\chi^{(3)}$ entstehen. Dazu gehören: Zwei-Photonen-Absorption, gesättigte Absorption, Erzeugung der dritten Harmonischen, Erzeugung von Summen und Differenzen aus drei Frequenzen, Polarisationsspektroskopie und die verschiedenen Formen der kohärenten Raman-Spektroskopie (CARS, SRGS, IRS, PARS usw.).

Es ist klar, daß eine in der Größenordnung vergleichbare nichtlineare Polarisation erst bei bedeutend höheren Strahlungsfeldstärken erzielt werden kann, jedoch lassen sich durch geeignete Wahl der Feldfrequenzen, Wellenvektoren und der experimentellen Parameter (Polarisation, Geometrie, usw.) ganz gezielt nichtlineare Prozesse anregen und beobachten.

Mit den elektromagnetischen Wechselfeldern ergibt sich die nichtlineare Polarisation $P^{(3)}$ bei der Frequenz ω_4 in Komponentenschreibweise bis auf einen Zahlenfaktor K zu:

$$P_i^{(3)}(-\omega_4) = \tfrac{1}{4} K \epsilon_o \chi^{(3)}_{ijkl}(\omega_1,\omega_2,\omega_3,-\omega_4) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3). \qquad (4)$$

Dabei gilt die Summenkonvention und der Energiesatz $\omega_4 = \omega_1+\omega_2+\omega_3$. Durch Symmetrieüberlegungen lassen sich die 81 Tensorkomponenten reduzieren.

1. 6 gleiche Komponenten ergeben sich aus der Invarianz von $\chi^{(3)}$ gegenüber den 6 Permutationen der Paare (j,ω_1), (k,ω_2), (l,ω_3).

2. Bei n identischen Frequenzen (n = 1,2,3) sind n! dieser Permutationen ununterscheidbar. Man erhält:

$$P_i^{(3)}(-\omega_4) = \tfrac{1}{4} \tfrac{6}{n!} \epsilon_o \chi^{(3)}_{ijkl}(\omega_1,\omega_2,\omega_3,-\omega_4) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3). \qquad (5)$$

3. $\chi^{(3)}_{ijkl}$ ist eine makroskopisch beobachtbare Eigenschaft der Materie. Der Wert von $\chi^{(3)}$ darf sich also bei keiner Symmetrieopera-

tion, die auf die Punktgruppe des Systems anwendbar ist, ändern. Bei isotropen Medien reduziert sich deshalb $\chi^{(3)}$ wie beim Elastizitätstensor auf 21 von Null verschiedene Elemente, von denen in der totalsymmetrischen Darstellung nur 2 linear unabhängig sind /24/.

4. Da $\chi^{(3)}$ im allgemeinen eine komplexe Größe ist (imaginärer Dämpfungsterm im Argument), gilt zur Sicherung der Polarisationsdichte als reeller Größe:

$$\chi^{(3)*}(\omega_1, \omega_2, \omega_3, -\omega_4) = \chi^{(3)}(-\omega_1^*, -\omega_2^*, -\omega_3^*, +\omega_4^*)$$

Einen expliziten Ausdruck der nichtlinearen Suszeptibilität 3. Ordnung für die kohärente anti-Stokes-Raman-Streuung gewinnt man sowohl klassisch als auch quantenmechanisch.

2.1.2 Das klassische Oszillatormodell für $\chi^{(3)}$

Die Wechselwirkungsenergie zwischen einem molekularen Medium mit der Polarisation $P(\omega)$ und einer hindurchlaufenden elektromagnetischen Welle $E(\omega)$ ist gegeben durch:

$$H_I = -\frac{1}{2} P E. \tag{6}$$

Die Entwicklung von α nach Normalkoordinaten q,

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_o q,$$

führt für den bewegungsabhängigen Anteil P' der Polarisation P bei einem Ensemble von Molekülen mit einer Molekülzahldichte N nach (1) und (2) zu

$$P' = N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_o q E. \tag{7}$$

E sei hier die Summe zweier elektromagnetischer Felder:

$$E = \frac{1}{2}(E_1 e^{i(k_1 r - \omega_1 t)} + E_s e^{i(k_s r - \omega_s t)} + c.c.). \tag{8}$$

Löst man die Bewegungsgleichung eines Moleküls unter der antreibenden Kraft F_{mol}

$$\ddot{q} + \Gamma \dot{q} + \omega_R^2 q = \frac{F_{mol}}{m}, \tag{9}$$

$$F_{mol} = \frac{1}{N} \frac{\partial H}{\partial q} I = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_o E^2 \tag{10}$$

(Γ ist eine phänomenologisch eingeführte Schwingungs-Dämpfungskonstante)

und setzt man eine Lösung der Form

$$q = \frac{1}{8m}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 E_1 E_S^* \frac{\exp i[(k_1-K_S)r - (\omega_1-\omega_S)t]}{\omega_R^2 - (\omega_1-\omega_S)^2 - i(\omega_1-\omega_S)\Gamma} + c.c. \quad (11)$$

in (7) ein, so findet man durch Koeffizientenvergleich mit dem in E ebenfalls kubischen Term aus (3) für den CARS-Anteil ($\omega_{as} = 2\omega_1 - \omega_S$) der nichtlinearen Suszeptibilität 3. Ordnung:

$$\chi^{(3)}(\omega_{as}) = \frac{N}{3m\varepsilon_0}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0^2 \frac{1}{\omega_R^2-(\omega_1-\omega_S)^2-i(\omega_1-\omega_S)\Gamma}. \quad (12)$$

Mit dem differentiellen Raman-Streuquerschnitt $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_v$ für den Schwingungsübergang $v+1 \leftarrow v$,

$$(4\pi\varepsilon_0)^2\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_v = \frac{\omega_S^4}{c^4} < v\left|\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q\right| v+1 >^2 = \frac{\omega_S^4}{c^4}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0^2 \frac{\hbar}{2m\omega_R} \quad /25/, \quad (13)$$

wird aus (12):

$$\chi^{(3)}(\omega_{as}) = \frac{32\pi^2\varepsilon_0 N c^4}{3\hbar\omega_S^4}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_v \frac{\omega_R}{\omega_R^2-(\omega_1-\omega_S)^2-i(\omega_1-\omega_S)\Gamma}. \quad (14)$$

2.1.3 Quantenmechanische Berechnung von $\chi^{(3)}$

Der quantenmechanische Ausdruck für $\chi^{(3)}$ kann aus einer semiklassischen Berechnung des Verhaltens eines Molekülensembles als quantenmechanisches System unter Einfluß eines klassischen Strahlungsfeldes $\underline{E} = \underline{E}(\omega_1) + \underline{E}(\omega_S)$ als Störgröße gewonnen werden.
In die Schrödinger-Gleichung des Systems wird als Störoperator die Dipolwechselwirkung zwischen Molekül und Feld $\underline{\mu}\,\underline{E}$ eingesetzt

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = (H_0 + \underline{\mu}\,\underline{E})\psi. \quad (15)$$

H_0 ist der Hamiltonoperator des ungestörten Systems, $\underline{\mu}$ das durch das Strahlungsfeld induzierte Dipolmoment.
Auch wenn eine exakte Wellenfunktion $\psi(r,t)$ im allgemeinen nicht angegeben werden kann, so läßt sich mit Hilfe der Dichtematrixmethode eine expliziter Ausdruck für den mittleren Erwartungswert $\bar{\mu}$ des Dipoloperators $\hat{\mu}$ gewinnen:

$$\bar{\mu} = \mathrm{Spur}(\rho\,\mu). \quad (16)$$

Dabei sind ρ bzw. μ die Matrixelemente des Dichteoperators $\hat{\rho}$ bzw. des Dipoloperators $\hat{\mu}$.

Die Bewegungsgleichung des Dichteoperators $\hat{\rho}$,

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = - [\hat{\rho},\hat{H}], \tag{17}$$

wird mittels Entwicklung der Dichtematrixelemente ρ_{ij},

$$\rho_{ij} = \rho_o + \rho_{ij}^{(1)} + \rho_{ij}^{(2)} + \rho_{ij}^{(3)} + \ldots, \tag{18}$$

iterativ gelöst. Die makroskopische Polarisation P ergibt sich dann mit (16) zu

$$P = N\bar{\mu} = N \text{ Spur } (\rho\mu). \tag{19}$$

Die nichtlineare Polarisation bei der anti-Stokes-Frequenz $P(\omega_{as})$ wird erzeugt durch die Strahlungsfelder

$$E_1 = \frac{1}{2} [\hat{E}_1 e^{i(k_1 r - \omega_1 t)} + c.c.], \tag{20}$$

$$E_s = \frac{1}{2} [\hat{E}_s e^{i(k_s r - \omega_s t)} + c.c.],$$

deren Amplitudenprodukte $\hat{E}_1\hat{E}_1\hat{E}_s^*$, $\hat{E}_1\hat{E}_s^*\hat{E}_1$, $\hat{E}_s^*\hat{E}_1\hat{E}_1$ der Frequenzbedingung $\omega_{as} = 2\omega_1 - \omega_s$ und der Wellenvektorbedingung $\underline{k}_{as} = 2\underline{k}_1 - \underline{k}_s$ genügen. Die Näherungslösung 3. Ordnung liefert den gewünschten Zusammenhang und damit für $\chi^{(3)}$ den umfangreichen Ausdruck /26/:

(21)

$$\chi^{(3)}(-\omega_{as},\omega_1,\omega_1,-\omega_s) = -\frac{N}{3\epsilon_0\hbar^3} \sum_{abcd} \Bigg[\left(\frac{\rho^o_{dd}-\rho^o_{cc}}{\omega_{dc}+\omega_s} - \frac{\rho^o_{cc}-\rho^o_{bb}}{\omega_{cb}-\omega_1}\right) \frac{\mu_{ad}\,\mu_{dc}\,\mu_{cb}\,\mu_{ba}}{(\omega_{db}-\Delta)(\omega_{da}-\omega_{as})} +$$

$$+ \left(\frac{\rho^o_{dd}-\rho^o_{cc}}{\omega_{dc}-\omega_1} - \frac{\rho^o_{cc}-\rho^o_{bb}}{\omega_{cb}+\omega_s}\right) \frac{\mu_{ad}\,\mu_{dc}\,\mu_{cb}\,\mu_{ba}}{(\omega_{db}-\Delta)(\omega_{da}-\omega_{as})} +$$

$$+ \left(\frac{\rho^o_{dd}-\rho^o_{cc}}{\omega_{dc}-\omega_1} - \frac{\rho^o_{cc}-\rho^o_{bb}}{\omega_{cb}-\omega_1}\right) \frac{\mu_{ad}\,\mu_{dc}\,\mu_{cb}\,\mu_{ba}}{(\omega_{db}-2\omega_1)(\omega_{da}-\omega_{as})} +$$

$$+ \left(\frac{\rho^o_{cc}-\rho^o_{aa}}{\omega_{ca}+\omega_s} - \frac{\rho^o_{bb}-\rho^o_{cc}}{\omega_{bc}+\omega_1}\right) \frac{\mu_{ad}\,\mu_{db}\,\mu_{bc}\,\mu_{ca}}{(\omega_{ba}-\Delta)(\omega_{da}-\omega_{as})} +$$

$$+ \left(\frac{\rho^o_{cc}\,\rho^o_{aa}}{\omega_{ca}-\omega_1} - \frac{\rho^o_{bb}\,\rho^o_{cc}}{\omega_{bc}-\omega_1}\right) \frac{\mu_{ad}\,\mu_{db}\,\mu_{bc}\,\mu_{ca}}{(\omega_{ba}-2\omega_1)(\omega_{da}-\omega_{as})} +$$

$$+ \left(\frac{\rho^o_{cc}-\rho^o_{aa}}{\omega_{ca}-\omega_1} - \frac{\rho^o_{bb}-\rho^o_{cc}}{\omega_{bc}+\omega_s}\right) \frac{\mu_{ad}\,\mu_{db}\,\mu_{bc}\,\mu_{ca}}{(\omega_{ba}-\Delta)(\omega_{da}-\omega_{as})} \Bigg],$$

mit den ρ_{ii}^{o} als Anfangswerten der Dichtematrix, μ_{ij} als Matrixelementen des Dipolmoments, i,j = a,b,c,d als Eigenwerten des Moleküls und $\Delta = \omega_l - \omega_s$.

Diese Gleichung läßt sich unter den folgenden Annahmen, die der vorliegenden Aufgabenstellung vollauf genügen, wesentlich vereinfachen und umformen. Dazu gibt Abb. 2 ein vereinfachtes Energieniveauschema des streuenden Moleküls.

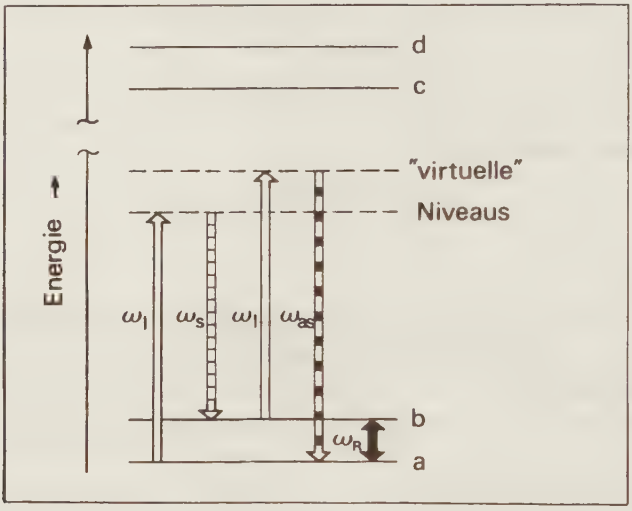


Abb.2: Energieniveauschema für ein Molekül im CARS-Prozeß (Erläuterung im Text)

a, b sind Schwingungsniveaus des Elektronengrundzustands, c, d Niveaus des nächsten elektronenangeregten Zustands, $\omega_R = \omega_{ab}$ die Energiedifferenz eines Raman-Übergangs zwischen a und b. $\omega_l, \omega_s, \omega_{as}$ sind die Frequenzen der elekromagnetischen Felder bei Abstimmung der Differenz $\omega_l - \omega_s$ auf die Raman-Resonanz ω_R.

Die vereinfachenden Annahmen sind:

1. Nur der Elektronengrundzustand des Moleküls ist besetzt.
2. Nur die Terme mit dem CARS-Resonanznenner $\omega_{ab} - (\omega_l - \omega_s) \rightarrow 0$ liefern einen wesentlichen Beitrag.

3. Die eingestrahlten Laserfrequenzen liegen weitab von Schwingungs-, Rotations- und Elektronenresonanzen des Moleküls.

4. Unter der Annahme $\omega_s, \omega_1, \omega_{as} \ll \omega_{ac}, \omega_{ad}, \omega_{bc}, \omega_{bd}$ läßt sich die Summation über c und d in einer einzigen Summe über n zusammenfassen.

5. In den CARS-Resonanznenner wird ein Dämpfungsterm $-i\Gamma_{ab}$ eingefügt, der der physikalischen Unschärfe des Raman-Übergangs, ebenso wie der Stoß- und Dopplerverbreiterung Rechnung trägt.

6. Alle nichtresonanten Anteile der CARS-Suszeptibilität ändern sich nur wenig und können deshalb in einem frequenzunabhängigen Summanden χ^{NR} zusammengefaßt werden.

Man erhält:

$$\chi^{(3)}(-\omega_{as},\omega_1,\omega_1,-\omega_s) = \frac{2N(\rho^o_{aa}-\rho^o_{bb})}{3\hbar\varepsilon_o}\frac{1}{\omega_R-\omega_1+\omega_s-i\Gamma_{ab}} \times \quad (22)$$

$$\times\left|\sum_n \frac{\mu_{bn}\mu_{na}}{\hbar(\omega_{an}-\omega_1)}+\frac{\mu_{bn}\mu_{na}}{\hbar(\omega_{bn}+\omega_s)}\right|^2+\chi^{NR}.$$

Nach /27/ ist der differentielle Raman-Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ gegeben durch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\frac{\omega_s^4}{(4\pi\varepsilon_o)^2\,c^4}\left|\sum_n \frac{\mu_{bn}\mu_{na}}{\hbar(\omega_{an}-\omega_1)}+\frac{\mu_{bn}\mu_{na}}{\hbar(\omega_{bn}+\omega_s)}\right|^2, \quad (23)$$

also folgt:

$$\chi^{(3)}=\frac{32\pi^2\varepsilon_o}{3\hbar}\frac{N(\rho^o_{aa}-\rho^o_{bb})\,c^4}{\omega_s^4}\frac{d\sigma}{d\Omega}\frac{1}{\omega_R-\omega_1+\omega_s-i\Gamma_{ab}}+\chi^{NR}. \quad (24)$$

2.2 Die induzierte Polarisation P_{as} als Quelle elektromagnetischer Strahlung

Die induzierte Polarisation erzeugt ein elektrisches Feld der Frequenz ω_{as}, das sich klassisch aus den Maxwellschen Gleichungen berechnen läßt. Unter der Annahme ebener Wellen der Form (20) und Ladungsfreiheit $\nabla \underline{D} = 0$ gilt für das anti-Stokes-Feld $E(\omega_{as},z,t)$ die Wellengleichung in Ausbreitungsrichtung z:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} E(\omega_{as},z,t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} E(\omega_{as},z,t) = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} P(\omega_{as},z,t). \qquad (25)$$

Wenn $E(\omega_{as},z,t)$ sehr klein ist, also keine Rückwirkung auf die polarisationserzeugenden Felder E_1 und E_s erfolgt, und die Änderung von E über eine Wellenlänge nahezu konstant ist, läßt sich die Näherung

$$\left| k_{as} \frac{\partial}{\partial z} E(\omega_{as},z,t) \right| >> \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} E(\omega_{as},z,t) \right| \qquad (26)$$

anwenden.

Mit $$P = P^{(1)}(\omega_{as},z,t) + P^{(3)}(\omega_{as},z,t),$$

$$P(1) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E\,, \quad \chi^{(1)} = \varepsilon(\omega_{as}) - 1$$

und $$k_{as}^2 = \frac{\varepsilon(\omega_{as})\,\omega_{as}^2}{c^2} = \frac{n_{as}^2\,\omega_{as}^2}{c^2}$$

folgt für die Amplitude des elektrischen Feldes, $E(\omega_{as},z)$:

$$ik_{as}\frac{\partial}{\partial z} E(\omega_{as},z) = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{(3)}(\omega_{as},z,t)\right] \exp[-i(k_{as}z-\omega_{as}t)]. \qquad (27)$$

Mit $P^{(3)}$ aus (5) in Komponentenschreibweise und bei Parallelpolarisation i,j,k,l=x unter Beachtung von (5) erhält man schließlich aus (25):

$$ik_{as}\frac{\partial}{\partial z} E_x(\omega_{as}) = -\frac{3}{8c^2}\omega_{as}^2 \chi^{(3)}_{1111}(-\omega_{as},\omega_1,\omega_1,-\omega_s) E_x(\omega_1) E_x^*(\omega_s) E_x(\omega_1) e^{i\Delta k z} \qquad (28)$$

mit $\Delta k = 2k_1 - k_s - k_{as}$.

Integration über die Wechselwirkungslänge L und Bildung des zeitlichen Mittelwertes der Intensität gemäß

$$I(\omega_i) = \frac{c}{2} n_i \varepsilon_0 \left| E(\omega_i) \right|^2 \qquad (29)$$

führt zu

$$I(\omega_{as}) = \frac{\omega_{as}^2}{16\varepsilon_0^2 c^4} \frac{}{n_1^2 n_s n_{as}} I^2(\omega_1) I(\omega_s) L^2 \mathrm{sinc}^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right) \left|\chi^{(3)}_{1111}(-\omega_{as}, \omega_1, \omega_1, -\omega_s)\right|^2 . \quad (30)$$

2.3 Eigenschaften des CARS-Prozesses

2.3.1 Das Frequenzverhalten von $\chi^{(3)}$

Die Zerlegung des Resonanzanteils von $\chi^{(3)}$ aus (22) ergibt für den Imaginärteil:

$$\chi'' = \mathrm{Im}\,\chi^{(3)} \sim \frac{\Gamma}{[\omega_R - (\omega_1 - \omega_s)]^2 + \Gamma^2} \quad (31)$$

und für den Realteil:

$$\chi^{NR} + \chi' = \mathrm{Re}\,\chi^{(3)} \sim \frac{\omega_R - (\omega_1 - \omega_s)}{[\omega_R - (\omega_1 - \omega_s)]^2 + \Gamma^2} + \text{const.} \quad (32)$$

Getrennte Graphen für χ'' und χ' und für die beobachtbare Größe

$$|\chi|^2 = |i\chi'' + \chi' + \chi^{NR}|^2 \quad (33)$$

$$= |\chi''|^2 + |\chi'|^2 + |\chi^{NR}|^2 + 2\chi^{NR}\chi'$$

geben in Abb. 3 nach Ref. /19/ einen Einblick in das Frequenzverhalten von $\chi^{(3)}$.

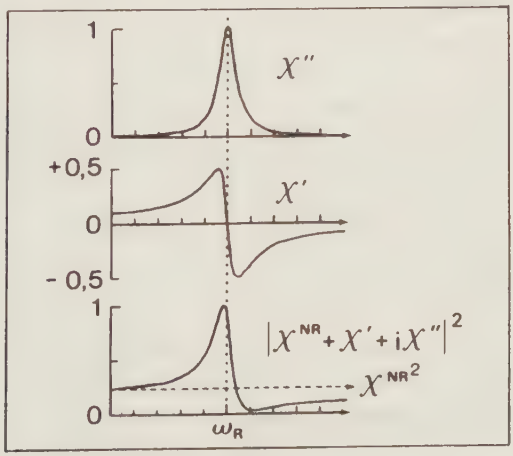


Abb. 3: Das Frequenzverhalten von $\chi^{(3)}$

Ohne nichtresonanten Untergrund erhält man $|\chi^{(3)}|^2$ als Summe von $|\chi'|^2$ und $|\chi''|^2$ und damit ein symmetrischen Linienprofil, das nur durch den Beitrag des Realteils von der Lorentzform abweicht. Ein reelles positives χ^{NR} führt, abgesehen von einer konstanten Anhebung des Untergrundes, $|\chi^{NR}|^2$, über den Mischterm $2\chi^{NR}\chi'$ zu einer Verzerrung des Linienprofils und damit auch zu einer Verschiebung des Linienmaximums.

Asymmetrie und Linienverschiebung können ihre Ursache auch in mehreren benachbarten Ramanresonanzen haben. Die Gesamtsuszeptibilität läßt sich dann als Summe der Einzelsuszeptibilitäten schreiben:

$$\chi^{(3)} = \sum_i \chi_i^{(3)} . \qquad (34)$$

Es ist zu beachten, daß zu jedem spektralen Punkt die Summe aller benachbarten Resonanzen zum CARS-Signal beiträgt.

Eine größere spektrale Auflösung eng benachbarter Linien kommt dadurch zustande, daß der Realteil zwischen beiden unterschiedliches Vorzeichen hat und demzufolge destruktiv interferiert.

Im Falle eines in Relation zum resonanten Signal hohen Untergrunds χ^{NR} ist der 4. Summand in (33) entscheidend. Die Signalform entspricht dem Realteil, die Signalstatistik des Untergrunds begrenzt die Nachweisempfindlichkeit.

2.3.2 Eigenschaften der CARS-Signalstrahlung

Die kubische Abhängigkeit des CARS-Signals von den Anregungsintensitäten, vgl. Gl.(30), favorisiert ein gepulstes Anregungssystem mit hohen Spitzenleistungen. Das schlechte Tastverhältnis läßt sich kompensieren, jedoch müssen Abstriche an der Auflösung gemacht werden. Das heißt auch weiterhin, die CARS-Resonanzlinien bekommen zusätzlich ein Apparateprofil durch die Linienbreiten der verwendeten Laser.

Einen deutlichen Hinweis auf die Kohärenz des Streuprozesses gibt der Faktor $L\ \mathrm{sinc}(\Delta kL/2)$, $\Delta k = k_{as} - (2k_1 - k_s)$, mit k_{as}: Wellenvektor der erzeugten Signalstrahlung und $2k_1 - k_s$: Wellenvektor der induzierten Polarisation.

Wegen der Dispersion des Mediums wird man die Maximalbedingung $\Delta k = 0$, d.h. phasengleiche Ausbreitung der Polarisation P_{as} und der Signalwelle E_{as}, im allgemeinen nicht beliebig über Zeit und Ort erfüllen können.

L sinc($\Delta kL/2$) ändert sich bei festem Δk periodisch mit der Integrationslänge L. Das erste Maximum $L_c = \pi/\Delta k$ wird als Kohärenzlänge bezeichnet.

Das allgemeine Wellenvektordiagramm für die Phasenanpassung $\Delta k = 0$ muß durch eine Winkelorientierung der Erregungslaser für jede Ramanresonanz erfüllt werden. Bei verdünnten, nichtabsorbierenden Gasen ist die Bedingung $\Delta k=0$ bei näherungsweise kolinearer Einstrahlung erfüllt.

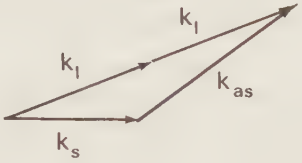


Abb. 4: Wellenvektordiagramm

2.4 Energieaustausch

Der Energieaustausch zwischen Molekül und Strahlungsfeld wird klar aus der Analyse von Wellengleichungen des Typs (28), allgemein

$$ik\frac{\partial}{\partial z} E_i(\omega_\alpha) = \frac{3\varepsilon_0}{4c^2}\,\omega_\alpha^2\,\chi^{(3)}_{ijkl}(\omega_\alpha,\omega_1,\omega_1,-\omega_s)\,E_j(\omega_1)\,E_k^*(\omega_s)\,E_l(\omega_1)\,x \quad (35)$$
$$x\ \exp(i\Delta kz)$$

(der Index α steht für 1,s bzw. as), für die Generation der Felder $E(\omega_1)$, $E(\omega_s)$ und $E(\omega_{as})$ /28/. Für alle drei Prozesse läßt sich $\chi^{(3)}$ näherungsweise durch einen Resonanzterm S und einen nichtresonanten Beitrag s ausdrücken. Mit den Abkürzungen

$$S = \frac{32\pi^2\varepsilon_0 c^4\,N}{3\hbar\omega_s^4}\,(\rho^0_{aa}-\rho^0_{bb})\,\frac{d\sigma}{d\Omega}\,\frac{1}{\omega_R-(\omega_1-\omega_s)+i\Gamma_{ab}} \quad (36)$$

und $s = \chi^{NR}$

folgt $\chi^{(3)CARS}(-\omega_{as},\omega_1,\omega_1,-\omega_s) = S^* + s$,

$\chi^{(3)SRS}(-\omega_s,\omega_1,\omega_s,-\omega_1) = \chi^{(3)*SRS}(-\omega_1,\omega_s,\omega_1,-\omega_s) = S + s$,

weiterhin $S - S^* = -\,\mathrm{Im}\,\chi^{(3)}(\omega_s,\omega_1,-\omega_1,\omega_s)$

und $2s + S + S^* = \mathrm{Re}\,\chi^{(3)}(-\omega_s,\omega_1,-\omega_1,\omega_s)$.

Die Photonenflußänderung auf dem Weg z errechnet sich mit der Beziehung $N_\alpha = I_\alpha/\hbar\omega_\alpha$ (Zahl der Photonen mit der Energie $\hbar\omega_\alpha$ pro Zeitintervall und Flächeneinheit) zu:

$$\frac{\partial N_\alpha}{\partial z} = \frac{c\, n_\alpha\, \epsilon_0}{4\hbar\,\omega_\alpha}\,(E_\alpha \frac{\partial E_\alpha^*}{\partial z} + c.c.). \qquad (37)$$

Die zeitliche Änderung der Besetzungszahldifferenz, $\frac{\partial}{\partial t}\Delta = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{aa}-\rho_{bb})$, liefert die Störungsrechnung 4. Ordnung, d.h. die zeitliche Entwicklung der Dichtematrixelemente ρ_{aa}^4, ρ_{bb}^4 aus denen 3. Ordnung unter Einfluß der Felder $E(\omega_1)$, $E(\omega_s)$,$E(\omega_{as})$. Im stationären Fall erhält man außerhalb der elektronischen Resonanz /28/:

$$\frac{N}{2}\frac{a}{\partial t}\Delta = \frac{\epsilon_0\, i}{32\hbar}\,(S-S^*)(|E_1|^2|E_s|^2 + |E_1|^2|E_{as}|^2 + E_1^2\, E_s^*\, E_{as}^*\, e^{i\Delta kz} + c.c. \qquad (38)$$

+ Relaxationsterme).

Die explizite Integration der gekoppelten Wellengleichungen (35) und (38) ist nur mit numerischen Verfahren zu bewältigen. Eine anschauliche Interpretation läßt sich jedoch dann gewinnen, wenn man die Phasenänderung der Felder am Ort z_0

$$E_\alpha = E_\alpha(z_0)\, \exp[i\,\varphi_\alpha(z_0)]$$

nur innerhalb eines infinitesimalen Wegstücks $(z_0,\ z_0 + dz)$ betrachtet, so daß der Phasenfehler Δk

$$\exp(i\Delta kz) \simeq \exp(i\Delta kdz) \simeq 1$$

näherungsweise verschwindet. Mit den Abkürzungen

$$W_\alpha = N_\alpha\ \omega_\alpha/\hbar,\ a = 2\pi\hbar/c^2 \text{ und } \delta\varphi = 2\varphi_1(z_0) - \varphi_s(z_0) - \varphi_{as}(z_0)$$

erhält das aus den Gln. (35) bis (38) nun entstehende entkoppelte Gleichungssystem für die Änderungen der Zahl der ω_1-, ω_s-, ω_{as}-Photonen wie auch der Zahl der Schwingungsquanten N innerhalb eines infinitesimalen Weg- und Zeitintervalls folgende Gestalt:

$$\frac{\partial N}{\partial z}1 = a\left[i(S-S^*)(-W_1W_s+W_1W_{as}) - 2(2s+S+S^*)\sqrt{W_1^2W_sW_{as}}\ \sin\delta\varphi\right], \qquad (39a)$$

$$\frac{\partial N}{\partial z}s = a\left[i(S-S^*)W_1W_s + ((2s+S+S^*)\sin\delta\varphi - i(S-S^*)\cos\delta\varphi)\sqrt{W_1^2W_sW_{as}}\ \right], \qquad (39b)$$

$$\frac{\partial N}{\partial z}_{as} = a\left[-i(S-S^*)W_1W_{as} - ((2s+S+S^*)\sin\delta\varphi - i(S-S^*)\cos\delta\varphi)\sqrt{W_1^2W_sW_{as}}\right], \quad (39c)$$

$$\frac{N}{2}\frac{\partial\Delta}{\partial t} = a\left[i(S-S^*)(W_1W_s+W_1W_{as}) - 2i(S-S^*)\cos\delta\varphi\sqrt{W_1^2W_sW_{as}}\right]. \quad (39d)$$

Term 1 in den Gln.(39 a,b,d) ist proportional zu $\mathrm{Im}\,\chi^{(3)}$ und beschreibt die stimulierte Stokes-Verstärkung: Die Zahl der vernichteten ω_1-Photonen ist gleich der Zahl der erzeugten ω_R-Quanten bzw. ω_s-Photonen. Der zweite Prozeß, Term 2 in den Gln.(39 a,b,c), proportional zu $\mathrm{Re}\,\chi^{(3)}$ und $\sin\delta\varphi$, ist rein parametrisch: Die Zahl der vernichteten (erzeugten) ω_1-Photonen entspricht der Summe der erzeugten (vernichteten) $\omega_s + \omega_{as}$-Photonen. Die Richtung ist von der Phase $\delta\varphi$ abhängig, der Molekülzustand wird nicht geändert. Term 3 in den Gln.(39 b,c) und Term 2 in Gl.(39 d), proportional zu $\mathrm{Im}\,\chi^{(3)}$ und $\cos\delta\varphi$, sind entscheidend für das CARS-Signal in strenger Resonanz, $\mathrm{Re}\,\chi^{(3)} = 0$: Bei Phasenanpassung $\cos\delta\varphi > 0$ wird ein ω_{as}-Photon aus jeweils einem ω_s-Photon und zwei Schwingungsquanten erzeugt.

Man erkennt, daß alle Prozesse gleichzeitig ablaufen, CARS jedoch nur bei Erfüllung der Phasenanpassung.

In strenger Resonanz ($\omega_R = \omega_1 - \omega_s$) ist nach (32) $\mathrm{Re}\,\chi^{(3)} = 0$. Wegen der allgemein erfüllten Bedingung $(W_1^2W_sW_{as})^{1/2} \ll W_1W_s$ überwiegt die stimulierte Stokes-Verstärkung (Term 1 in den Gln.(39 a-d)) den eigentlichen CARS-Prozeß bei weitem und hat nach (39 d) zudem die Tendenz, die Besetzungszahldifferenz und damit auch $\chi^{(3)CARS}$ zu reduzieren.

Die praktische Verwertung der viel höheren Quantenausbeute bei der stimulierten Ramanverstärkung ist jedoch schwierig, da auf einem hohen Untergrundsignal eine kleine Änderung gemessen werden muß.

Es ist ersichtlich, daß das übliche CARS-Energieniveauschema in Abb. 2 im Bezug auf den eigentlichen Energietransfer nur begrenzte Aussagekraft besitzt.

2.5 Die CARS-Signalleistung

Die vorangegangene Analyse der $\chi^{(3)}$-Dispersion und der CARS-Signalstrahlung zeigt die Eigenschaften dieses kohärenten Raman-Streupro-

zesses. Wichtig für die Anwendung ist eine Berechnung der Signalleistung unter realisierbaren Versuchsbedingungen. Aus dem Ergebnis lassen sich das experimentelle Konzept und die dabei zu berücksichtigenden Störeinflüsse ableiten.

2.5.1 Übergang zu fokussierten Laserstrahlen

Aus Gl. (30) läßt sich mit dem Übergang zu Laserleistungen (Leistung = Intensität x Querschnitt) der Zusammenhang für fokussierte Laserstrahlen ableiten. Man findet /29,30/, daß die anti-Stokes-Strahlung zum größten Teil in der Fokusregion erzeugt wird. Von Vorteil sind damit die kleinen Abmessungen des wesentlichen Streuvolumens.
Als Fokusvolumen eines Gaußschen Strahls mit ebenen Wellen wird ein Zylinder in der Strahltaille der Länge $b = 2\pi w_0^2/\lambda$ und mit der Querschnittsfläche $A = \pi w'^2$ mit $w' = \sqrt{2}\, w_0$ angenommen (s. Abb.5). w_0, der Radius des beugungsbegrenzten Fokus, ist gegeben durch $w_0 = f\lambda/\pi w$. Dabei ist w der Strahlradius auf der Fokussierungslinse bzw. auf dem fokussierenden Spiegel.

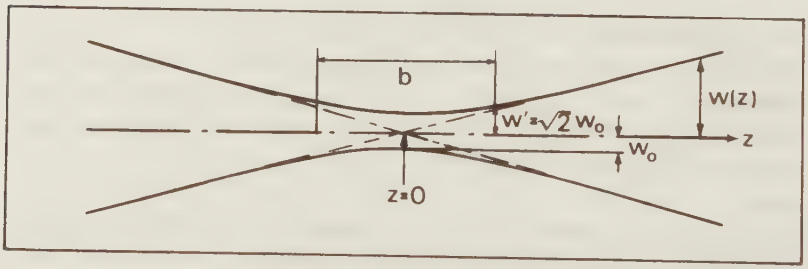


Abb. 5: Gaußsche Strahlparameter eines fokussierten Laserstrahls (Erläuterungen im Text)

Damit ergibt sich aus (30) unter der vereinfachenden Annahme exakter Phasenanpassung ($\Delta k = 0$) über die Wechselwirkungslänge $L = b$ für die Leistungen:

$$P_{as} = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\,\frac{9}{4}\,\frac{\omega_{as}^2\omega_1^2}{n_1^2 n_s n_{as} c^6}\,|\chi^{(3)}|^2\,P_1^2\,P_s\,. \qquad (40)$$

Die Signalleistung P_{as} ist somit innerhalb von $\Delta k = 0$ nicht von der Fokussierung abhängig.

Bei starker Dispersion (z.B. in Flüssigkeiten) wird das Optimum zwischen Phasenwinkel und Wechselwirkungslänge bei enger Fokussierung erreicht /30,26/.

Bei einer isolierten Ramanlinie ergibt sich $\chi^{(3)}$ bei gleicher Polarisation der Erregungslaser ohne nichtresonante Anteile in Resonanz gemäß (22), (23) und (31) und der Abkürzung $(\rho_{aa} - \rho_{bb}) = \Delta$ zu

$$\chi^{(3)} \xrightarrow[\text{Resonanz}]{} \text{Im}\,\chi^{(3)} = \frac{32\pi^2\varepsilon_0}{3\hbar}\frac{c^4}{\omega_s^4}\frac{N}{\Gamma}\Delta\frac{d\sigma}{d\Omega}\,. \tag{41}$$

Aus (40) wird damit:

$$P_{as} = \frac{16\pi^2\omega_{as}^2\omega_1^2c^2}{n_1^2n_sn_{as}\hbar^2\omega_s^8}\frac{N^2}{\Gamma^2}\Delta^2\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^2 P_1^2 P_s\,. \tag{42}$$

2.5.2 Berechnung eines Stickstoff-CARS-Signals

Für die Abschätzung wird aus folgenden Gründen Stickstoff gewählt:

1. Der Raman-Streuquerschnitt des Q-Zweiges ist genau vermessen worden /31/.
2. Bei vielen Raman-Untersuchungen dient Stickstoff als interner Standard. Raman-Streuquerschnitte werden allgemein in Relation zu Stickstoff angegeben; die Rechnung läßt sich somit schnell auf andere Spezies übertragen.
3. Die Bedingung "isolierte Ramanresonanz" ist bei nur einem Schwingungsfreiheitsgrad recht gut erfüllt. Im dopplerbegrenzten Bereich sind auch die Rotationslinien des Q-Zweiges aufgelöst.
4. Es liegen eigene Messungen vor; die Zahlenwerte können unmittelbar verglichen werden.

Zahlenwerte

Streuquerschnitt für Stickstoff bei $\nu_0 = 19429\ \text{cm}^{-1}$: $\frac{d\sigma}{d\Omega} = 4{,}3 \times 10^{-31}\ \text{cm}^2/\text{sr}$ /32/

Teilchenzahldichte N bei 10 mbar und T = 300 K: $N = 2{,}65 \times 10^{17}/\text{cm}^3$

Berücksichtigt man die Boltzmann-Verteilung in den Rotationsniveaus des Grundzustandes bei 300 K, so ist das Rotationsniveau J = 8 mit etwa 10% der Gesamtzahl der Moleküle am stärksten besetzt. Bei vollständiger Trennung der Rotationslinien wird demzufolge das stärkste CARS-Signal erzeugt von nur $N_{J=8} = 2{,}65 \times 10^{16}/cm^3$.

Raman-Verschiebung des Q-Zweiges (2329 cm^{-1})	$\omega_R = 4{,}41 \times 10^{14}\ s^{-1}$
Besetzungszahldifferenz	$\Delta = 1$
Pumplaserfrequenz (Argon - 514 nm)	$\omega_1 = 3{,}66 \times 10^{15}\ s^{-1}$
Stokes-Laserfrequenz	$\omega_s = 3{,}22 \times 10^{15}\ s^{-1}$
Anti-Stokes-Signalfrequenz	$\omega_{as} = 4{,}10 \times 10^{15}\ s^{-1}$
Linienbreite, dopplerbegrenzt	$2\Gamma = 1{,}028 \times 10^{9}\ s^{-1}$
Brechungsindizes	$n_1 = n_s = n_{as} = 1$

Mit den Naturkonstanten und eingesetzt in (42) erhält man:

$$P_{as} = 1{,}35 \times 10^{-16}\ P_1^2\ P_s. \qquad (43)$$

Dabei sind die Laserleistungen in Watt einzusetzen. Typische Einmodenleistungen für kontinuierliche Ionen- bzw. Farbstofflaser sind 5 W bzw. 200 mW außerhalb des Laser-Resonators.

Damit wird $P_{as} = 6{,}8 \times 10^{-16}$ W. Das entspricht einem anti-Stokes-Photonenfluß von 1 600 Photonen/s.

Damit ist klar, daß zum Nachweis der anti-Stokes-Strahlung bei kontinuierlicher Lasererregung nur das Photonenzählen mit Sekundärelektronenvervielfachern anwendbar ist. Deren typische Quantenausbeute von 20% ermöglicht danach eine Registrierung von N_e = 300 Photoelektronen/s unter den gegebenen Bedingungen.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Abblockung der kolinearen Erregerstrahlung, hier mindestens 18 Größenordnungen, durch Filterelemente einen weiteren Signalverlust von etwa zwei Größenordnungen zur Folge hat.

Für die verbliebenen 3 Signalphotonen und den zusätzlichen Dunkelstrom des Multipliers, 6 Impulse/s angenommen, ist die Poisson-Statistik anzuwenden. Damit ist das CARS-Peaksignal der stärksten Q-Zweig-Linie des Stickstoffs in einer Rauschamplitude N_p von

$$N_p = \sqrt{N_e} = 3 \text{ Impulsen/s}$$

eingebettet.

Eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses von 1 ist durch längere Integrationszeiten möglich. Die apparative Stabilität setzt hier jedoch Grenzen.

Bei Anwendung der spontanen Raman-Streuung erhält man unter gleichen Bedingungen gemäß

$$P_{Ram} = \Omega \cdot L \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot N \cdot P_1 \qquad (44)$$

bei einem erfaßten Streuraumwinkel Ω von π und einer Fokuslänge L von 1 cm mit den vorhergehenden Zahlenwerten:

$$P_{Ram} = 1{,}83 \times 10^{-13} \text{ W}.$$

Das entspricht einer Zahl von 540 000 Stokes-Photonen/s. Nach Verlust durch das Abbildungs- und Nachweissystem verbleiben etwa 10 000 registrierte Photoelektronen/s.
Die Spektrometerauflösung ist jedoch auf maximal 0,2 cm^{-1} begrenzt, die Struktur des Stickstoff-Q-Zweiges damit nicht vollständig auflösbar.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Grenze der hochauflösenden CARS-Spektroskopie mit kontinuierlicher Anregung außerhalb des Laser-Resonators hier erreicht ist. Eine Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch nichtresonante Anteile in der Suszeptibilität und zusätzliche Störeinflüsse wie Laser- Amplituden- und Frequenzschwankungen (vgl. Abschnitt 2.6) und schlechte Strahlqualität können die Nachweisgrenze weiter herabsetzen.
Viele Anwender benutzen deshalb gepulste Systeme. Das schlechte Tastverhältnis läßt sich leicht durch die hohen Pulsleistungen bis in den MW-Bereich kompensieren. Die kurzen Pulsdauern von 10 ns ergeben jedoch eine fourierbegrenzte Frequenzunschärfe von 100 MHz für jeden Laser, so daß das apparative Auflösungsvermögen erheblich niedriger wird. Außerdem müssen größere Amplituden- und Frequenzinstabilitäten in Kauf genommen werden. CARS-Sättigungseffekte können schließlich eine Deformation der Spektren bewirken.

Zur Erhöhung der Signalausbeute unter Beibehaltung der Vorteile der kontinuierlichen Laseranregung kann man jedoch das Streuexperiment in einen oder auch beide Laserresonatoren verlegen /6,7/.

Bekanntlich muß auch bei optimaler Strahlauskoppelung aus einem kontinuierlichen Gaslaserresonator ein Vielfaches der Energie (Faktor 10 - 100) im Inneren zur Aufrechterhaltung der stimulierten Emission vorhanden sein. Nicht absorbierende Gase in einer statischen Meßzelle stören die Lasertätigkeit kaum. Wie die Abschätzung zeigt, sind die CARS-Konversionsraten in dem zur Verfügung stehenden Leistungsband so klein, daß dadurch bedingte Änderungen der Anregungsenergie vernachlässigt werden können.
Das im Rahmen dieser Arbeit verwirklichte experimentelle Konzept der intra-cavity-CARS-Anregung ergibt sich deshalb schon beinahe zwangsläufig aus den vorangegangenen Überlegungen.
Einmoden-Pumplaserleistungen bis zu 200 W sind hier erreicht und die Leistungsgrenze für die hochauflösende CARS-Spektroskopie mit kontinuierlicher Laseranregung damit entscheidend hinausgeschoben worden.

Nach (42) erhält man bei einem Stickstoff-Gasdruck von 16 mbar, einer Linienbreite von 220 MHz und Anregungsleistungen von P_l = 120 W bzw. P_s = 180 mW für das Signal:

$$P_{as} = 4{,}9 \times 10^{-13}\ \text{W},$$

entsprechend $1{,}2 \times 10^{6}$ Photonen/s.

Nachweisbar davon sind etwa 30 000 Photoelektronen/s. Tatsächlich gemessen wurden unter gleichen Bedingungen, d.h. Stickstoff in Luft mit einem Stickstoffpartialdruck von 16 mbar, im Maximum des Q-Zweiges etwa 6 000 Photoelektronen/s (vgl. S. 83).

Die aus der Literatur zu entnehmenden Raman-Streuquerschnitte interessierender Spezies /32/ liegen in der gleichen Größenordnung wie der für Stickstoff; die Doppler-Linienbreiten sind wegen der höheren Molekulargewichte zumeist geringer. Die intra-cavity-CARS-Methode kann somit die Anforderungen der hochauflösenden Molekülspektroskopie innerhalb der gesetzten Bedingungen gut erfüllen.
Zunächst müssen jedoch die möglichen Störeinflüsse, wie Laserlinienbreiten, Leistungs- und Frequenzschwankungen, mechanische und thermische Instabilitäten und die daraus ableitbare tatsächliche Signalqualität diskutiert werden. Die Darstellung beschränkt sich dabei ausschließlich auf die Eigenschaften der im Experiment zu verwendenden kontinuierlichen Ionen- und Farbstofflaser.

2.6 Laser-Linienbreiten

2.6.1 Theoretische Grenze in Laser-Resonatoren

Es bestehen wohldefinierte quantitative Zusammenhänge zwischen der Laserlinienbreite und Störeinflüssen. Jede zeitliche Störung, sowohl in der Phase als auch in der Amplitude einer elektromagnetischen Welle, ist einem Fourier-Frequenzspektrum äquivalent.
Die theoretisch erreichbare Linienbreite wird durch die statistische Natur der spontanen Emission bestimmt. Der wesentliche Beitrag kommt von Phasenfluktuationen in der emittierten kohärenten Welle /14/. Der Laserresonator wirkt dabei als hochselektives Filter und verstärkt nur einen schmalen Frequenzbereich innerhalb der Resonanz im aktiven Medium.
Oberhalb der Laserschwelle wird die spontane Emission durch die erzwungene kohärente Emission weitestgehend unterdrückt; es kommt zu einer drastischen Verringerung der Linienbreite.

Der Gütefaktor Q in oszillierenden Systemen (LC-Resonanzkreise, Mikrowellen- und optische Resonatoren) ist definiert als

$$Q = \frac{\text{Resonanzfrequenz}}{\text{Halbwertsbreite}} \qquad (45)$$

oder

$$Q = \frac{\omega \times \text{im Oszillator gespeicherte Energie}}{\text{Energieverlust pro Sekunde}} \; . \qquad (46)$$

Für einen Laserresonator findet man

$$Q = \frac{\omega \times \text{gespeicherte Energie in einer Lasermode}}{\text{Leistung der inkohärenten Emission in diese Mode}} \; . \qquad (47)$$

Benutzt man Definition (45), so erhält man bei vollständiger Besetzungsinversion im aktiven Medium die Schawlow-Townes-Relation /33/ für die Halbwertsbreite der Laseremission $\delta\nu$:

$$\delta\nu = \frac{2\pi\,(\Delta\nu_c)^2\, h\nu}{p(o)} \; . \qquad (48)$$

Dabei ist ν die Laser-Oszillationsfrequenz, $P^{(o)}$ die ausgekoppelte Laserleistung in der Lasermode und $\Delta\nu_c$ die Halbwertsbreite für den Laserresonator ohne aktives Medium.
$P^{(o)}$ enthält die Anzahl der spontan und stimuliert emittierten Photonen in einem Modenvolumen. Unterhalb der Laserschwelle existiert maximal ein Photon pro Mode innerhalb des Laserübergangs /14/. Die Emission pro Mode erreicht damit die Halbwertsbreite $\Delta\nu_c$ eines passiven Resonators:

$$\Delta\nu_c = \frac{c\,\alpha_l}{2\pi l} \tag{49}$$

mit α_l als relativem Leistungsverlust des Resonators pro Längeneinheit und l als Resonatorlänge.
Oberhalb der Schwelle wird die gesamte stimulierte Emission im Idealfall in eine Lasermode hineingepumpt.
Die Linienbreite erreicht eine theoretische Grenze, z.B. für einen Argon-Ionenlaser in der Größenordnung 10^{-5} Hz.

Um überhaupt in die Nähe dieser Grenze zu gelangen, ist es in grober linearer Näherung notwendig, auch alle anderen Einflüsse durch Optik, Mechanik, Elektronik, Akustik, Temperatur über ein angemessenes Zeitintervall in derselben Größenordnung konstant zu halten. Praktisch sind solche Grenzwerte noch nicht erreicht worden. Die zur Zeit schmalbandigsten Laseremissionen von etwa 7 Hz bei 3,39 m (He-Ne-Laser) und ca. 30 Hz bei 517 nm bei einem Farbstofflaser werden von S.N. Bagayev et al. /34/ und R.W.P. Drever et al. /35/ angegeben.

2.6.2 Plasmarauschen

Fluktuationen der Gasdichte des Plasmas und der Stromdichte der Plasmaentladung bewirken makroskopische Fluktuationen der Laserverstärkung und stellen damit eine fundamentale Rauschquelle für die Laseremission dar. Akustisch und elektrisch angeregte Gasdichteschwankungen über die Entladungsstrecke hinweg führen zu Brechungsindexänderungen und somit zu Störungen der Phasenlage in der Laseremission.
Die Plasmatheorie ist sehr kompliziert und soll deshalb hier nicht behandelt werden. Die Größe der Plasmastörungen wird durch Konstruktion von Entladungsrohr und Elektronik wesentlich mitbestimmt.

2.6.3 Frequenzstabilität und Amplitudenkonstanz

Alle Änderungen im mechanischen Aufbau durch Eigenschwingungen und thermische Bewegung, akustisch bedingte Luftdichteschwankungen sowie Druck- und Temperaturänderungen in der gesamten Umgebung haben wegen ihres vornehmlich niederfrequenten Spektrums keinen direkten Einfluß auf die Linienbreite. Sie können jedoch zu beträchtlichen Frequenzänderungen, Drift bzw. Jitter und Laserleistungsschwankungen führen. Ihr Einfluß kann durch technische Maßnahmen weitestgehend unterdrückt werden. Darüber wird ausführlich im experimentellen Teil berichtet.

2.6.4 Linienbreiten in kontinuierlichen Farbstofflasern

Variable Stokes-Frequenzen für die Abtastung der nichtlinearen Suszeptibilität über Molekülresonanzen werden mit kontinuierlichen Farbstofflasern erzeugt. Ringresonatoren ermöglichen dabei die Unterdrükkung des spatial hole-burning und liefern derzeit die höchsten kontinuierlich abstimmbaren Einmodenleistungen.
Für Stabilität und Linienbreite gelten die vorausgegangenen Überlegungen. Zusätzlich sind jedoch folgende Faktoren zu berücksichtigen:

1. Amplitudenfluktuationen des Pumplasers werden voll auf den Farbstofflaser übertragen. Dadurch hervorgerufene Temperaturschwankungen im Farbstoff bewirken Phasen- und Frequenzfluktuationen in der Laseremission.

2. Statistische Schwankungen der Molekülzahl in einem Volumenelement ergeben makroskopische Dichteschwankungen in der Farbstoffflüssigkeit. In praktischen Systemen ist das die einflußreichste Störgröße /36/.
   Für die Standard-Dichtefluktuation $\Delta\rho$ findet man:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx \sqrt{\frac{kT\beta}{V_c}} \qquad (50)$$

   mit β: isotherme Kompressibilität, V_c: aktives Volumen im Pumplaserfokus, k: Boltzmannsche Konstante, T: absolute Temperatur.

Benutzt man die Proportionalität zwischen Dichte ρ und molekülzahldichteabhängiger Polarisation P ($P = \epsilon_0(\epsilon - 1)E$), so ergibt sich mit $\sqrt{\epsilon} = n$:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho} . \tag{51}$$

Für die relative Frequenzänderung folgt daraus:

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\Delta d}{D} = \frac{\Delta n d}{nD} \approx \frac{2d}{D} \sqrt{\frac{kT\beta}{V_c}} . \tag{52}$$

Dabei sind d der Strahlweg im aktiven Volumen und D die Resonatorlänge.

Mit Daten aus /36/ erhält man für $\Delta\nu$ Werte in der Größenordung 10^3 Hz.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß auch mit größtem Aufwand die theoretisch möglichen Laser-Linienbreiten nicht erreicht werden können, da allein schon die Art der Erzeugung und Aufrechterhaltung der Laseremission dieses Ziel zunichte macht.
Mit sorgfältigem Aufbau sind bei konstant gehaltenen Umgebungsbedingungen und aktiver Stabilisierung an externen Frequenzstandards, z.B. an Atom- oder Molekülabsorptionen bzw. hochstabilen Referenzresonatoren, Frequenzstabilitäten besser als 3 kHz für einen Einmoden-Argonlaser und etwa 300 kHz für einen Farbstofflaser realisierbar.
Zieht man die Doppler-Verbreiterung der zu untersuchenden Raman-Resonanzen in Größenordnung zwischen 30 und 600 MHz in Betracht, so ist beim Einsatz von kontinuierlichen Einmodenlasern mit Frequenzstabilitäten ≤ 1 MHz keine Beeinträchtigung der spektralen CARS-Information zu erwarten.

2.7 CARS-Signal-Rausch-Verhältnis

Wie im Abschnitt 2.5.2 gezeigt wurde, sind die zu erwartenden Signalleistungen so niedrig, daß die CARS-Strahlung mit Photonenzähltechniken nachgewiesen werden muß.
Eine untere Nachweisgrenze ist durch die Poisson-Statistik der Signalphotonen gesetzt. Für das Signal-Rausch-Verhältnis findet man /37/:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{CARS} = \sqrt{\frac{P_{as}\tau}{h\nu} \eta_0 \eta_D \eta_c} . \tag{53}$$

P_{as} ist die tatsächliche anti-Stokes Signalleistung, τ die Integrationszeit, η_o, η_D Effizienzfaktoren für Optik und Detektor. Der Faktor η_c gibt das Verhältnis von beobachteter zu theoretisch nach Gl. (42) berechneter Konversionseffizienz an und enthält die Einflüsse von Strahlgeometrie, Strahlqualität, Wechselwirkungsvolumen, Sättigung usw. Für η_c werden Werte zwischen 0,01 und 0,1 in der Literatur angegeben /28/.

Bei höheren Signalleistungen und hohem nichtresonanten Untergrund χ^{NR} (vgl. S.13) bestimmen unter der Bedingung $\chi^{Res} \ll \chi^{NR}$ die Amplitudenfluktuationen das Signal-Rausch-Verhältnis.
Mit den relativen Standardabweichungen σ_1 für P_1 und σ_s für P_s findet man /37/:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\substack{CARS \\ Ampl.}} = \frac{\chi^{Res}}{(2\sigma_1 + \sigma_s)\chi^{NR}} \,. \qquad (54)$$

Der nichtresonante Untergrund schwankt mit dem Faktor der Amplitudenfluktuation. Das Signal-Rausch-Verhältnis läßt sich jedoch durch optische Unterdrückung von χ^{NR} teilweise erheblich verbessern /38,39/.

Zeitlich unkorrelierte Frequenzschwankungen der Erregungslaser haben bei schmalen Raman-Resonanzen einen erheblichen Einfluß auf das CARS-Signal. Führt man in den Resonanznenner der CARS-Suszeptibilität, (vgl. Gl. (22)), eine Frequenz-Standardabweichung Ω_L ein, so findet man für $\Omega_L < \Gamma$ näherungsweise:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\substack{CARS \\ Freq.}} \approx \frac{(\Delta\omega + \Omega_L)^2 + \Gamma^2}{2(\Delta\omega + \Omega_L)\Omega_L} \qquad (55)$$

mit $\Delta\omega = \omega_R - (\omega_1 - \omega_s)$.
In strenger Resonanz ($\Delta\omega = 0$) ist nur das Verhältnis Halbwertsbreite Γ zu Frequenzabweichung Ω_L maßgebend. Bei $\Omega_L \approx \Gamma$ müssen höhere Entwicklungsterme mitgenommen werden, was eine zusätzliche Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses anzeigt. Wie bereits aus der Betrachtung der Frequenzstabilität klar geworden ist, wird dieser Einfluß bei CARS-Messungen mit kontinuierlicher Lasererregung und sehr schmalen Raman-Resonanzen eine große Rolle spielen.

2.8 Experimentelles Konzept

Die vorangegangene Darstellung vermittelt einen Einblick in die Natur des CARS-Prozesses und in einige wichtige theoretische Aspekte der experimentellen Realisierung.
Schwerpunktmäßig wurde im zweiten Teil dieses Abschnittes über den Einfluß kontinuierlicher Erregungslaser berichtet, so daß eine Begründung für das nachfolgend zusammengefaßte experimentelle Konzept zum Teil schon gegeben ist.
Für sicherlich äußerst wichtige und interessante Vergleiche mit der gepulsten CARS-Spektroskopie wird auf die Literatur verwiesen /19,28, 37,40/.

1. CARS als Methode der nichtlinearen Raman-Spektroskopie ist wegen der erzielbaren Auflösung für molekulare Strukturuntersuchungen im Doppler- und sub-Dopplerbereich geeignet. Aus Rotations- und Rotations-Schwingungsspektren lassen sich somit Molekülkonstanten mit einer im linearen Ramaneffekt unerreichten Genauigkeit bestimmen.

2. Wegen der kubischen Abhängigkeit des CARS-Signals von den Anregungsleistungen lassen sich zum Teil höhere Konversionsraten für die Signalstrahlung als beim spontanen Ramaneffekt erzielen. Durch kohärente Emission in einem kleinen Raumwinkel wird nahezu die gesamte Streustrahlung erfaßt.

3. Bei Ausnutzung der vollen Strahlungsleistung sind kontinuierliche Erregungslaser wegen ihrer geringen Linienbreiten und ihrer hohen Amplitudenkonstanz für die hochauflösende CARS-Spektroskopie anstelle von gepulsten Lasersystemen vorteilhaft.

4. Der Einfluß der Laser-Linienbreiten auf CARS-Resonanzen, die zu Linienprofiländerungen, Herabsetzung der Auflösung und Deformation durch Sättigungseffekte (vgl. S. 85) führen können, ist bei frequenzstabilen kontinuierlichen Einmodenlasern gering.

5. Zum Nachweis der CARS-Strahlung kann die Photonenzähltechnik angewendet werden. Für das Signal-Rausch-Verhältnis gilt im wesentlichen die Poisson-Statistik der Signalphotonen.

Beim Aufbau eines CARS-Experiments mit kontinuierlicher Lasererregung für Messungen an verdünnten Gasen im dopplerbegrenzten Bereich konnte auf grundlegende Erfahrungen in der gepulsten CARS-Spektroskopie am Lehrstuhl Brandmüller /41,42,72/ zurückgegriffen werden.

3. Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt wird zunächst über erste Testmessungen mit CARS-Erregung außerhalb des Laserresonators berichtet, daran anschließend über Versuche zur Signalsteigerung durch einen Resonator-Güteschalter (cavity dumper) für den Pumplaser bzw. durch eine Vielfachreflexionszelle.
Die im Ergebnis vorgenommene Verlegung des CARS-Streuvolumens in den Pumplaserresonator wird bis zur Entwicklung des Argon-Ring-Resonators mit integrierter Raman-Meßzelle dargestellt und diskutiert. Die notwendige Stabilität des gesamten Versuchsaufbaus wird durch die mechanische Konstruktion und durch die aktive Stabilisierung des Pumplasers an der I_2-Absorption gewährleistet.
Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Experiments werden die Ergebnisse von Testmessungen an der ν_1-Bande von Methan aus jeder Aufbauphase gezeigt.

Elementarer Bestandteil der hochauflösenden Spektroskopie ist die Wellenlängen- bzw. Laserfrequenzmessung. In Resonanz ergibt bei CARS die Differenz beider reziproker Laserwellenlängen die Wellenzahl des Ramanübergangs. Bei kleinen Wellenzahldifferenzen ist auch deren Angabe in Frequenzeinheiten (MHz) üblich.
Über die eingesetzten Methoden zur Frequenz- und Wellenzahlbestimmung (Jod-Absorption, Fabry-Perot Interferenzfilter und Michelson Interferometer) wird berichtet.

3.1 Experiment außerhalb des Laser-Resonators

Die ersten CARS-Messungen an Methan mit kontinuierlicher Lasererregung wurden 1975 von Barrett und Begley /6/ vorgelegt, das erste Spektrum mit deutlicher Auflösung des Q-Zweiges der ν_1-Bande von Aliev et al. 1977 /43/. Owyoung et al. konnten 1978 /10/ mittels kontinuierlich angeregter Ramanverstärkung (SRGS) ein Spektrum der gleichen Bande bei einem Gasdruck von 50 mbar mit bislang unerreichter Auflösung aufnehmen und analysieren.
Somit waren für die eigenen Versuche eindeutige Maßstäbe gesetzt, und es galt zunächst, diesen spektroskopischen Standard zu erreichen.
Methan besitzt in der ν_1- Bande einen besonders hohen Raman-Streuquerschnitt (etwa 9 im Vergleich zu Stickstoff /32/) und wird deshalb von vielen Autoren zur Demonstration ihrer experimentellen Fortschritte verwendet.

Für den Aufbau eines kontinuierlichen CARS-Streuexperiments standen zu Beginn des Projektes im Sommer 1979 folgende Geräte zur Verfügung:

Ein Argon-Ionenlaser mit 18 W Ausgangsleistung (Spectra Physics),

ein Argon-Ionenlaser mit 4 W Ausgangsleistung (Spectra Physics),

ein Farbstoff-Ringlaser (Spectra Physics),

ein Doppelmonochromator (SPEX),

ein Prismenseparator (Anaspec),

Photovervielfacher und Photonenzählelektronik zum Signalnachweis, verschiedene optische Komponenten: Linsen, Filter, Prismen, Spektrumanalysatoren, Schreiber und weiteres notwendiges Zubehör.

Der große Argon-Ionenlaser kann bei 19 430 cm^{-1} stabil mit Ausgangsleistungen von etwa 8 W Multimode und 4 bis 5 W Einzelmode als CARS-Festfrequenzlaser betrieben werden. Die Stokes-Frequenz für den ν_1-Q-Zweig von Methan liegt dann bei 16 513 cm^{-1} und somit im Verstärkungsbereich des stabilen Laserfarbstoffs Rhodamin 6G. Zum Pumpen des Farbstofflasers standen 4 bis 5 W Breitbandemission des kleinen Argon-Ionenlasers zur Verfügung. Damit wurden im Mittel 200 bis 300 mW Einmoden-Farbstofflaserleistungen bei der Stokes-Frequenz erzielt.
In Abb. 7 ist der erste Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

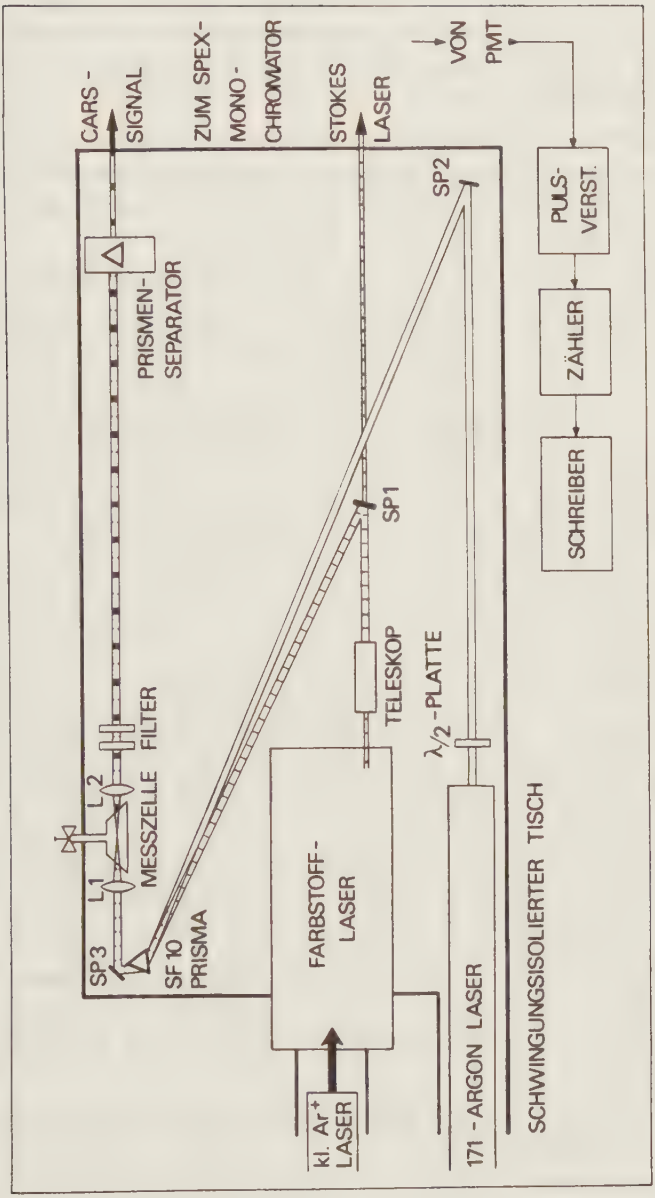


Abb. 7: Versuchsaufbau mit CARS-Erregung außerhalb des Laserresonators

Das Experiment konnte bis zur Gasmeßzelle auf einem variablen Aluminiumtisch aufgebaut werden. Zur Vibrationsdämpfung hatte dieser eine Quarzsandunterlage. Eine Tischhöhe von 85 cm war durch großvolumige Styroporblöcke gegeben.

Für die Einkoppelung der beiden Laserstrahlen stand ein SF10 60°-Prisma zur Verfügung. Deren Kolinearität in der Meßzelle konnte mit Justage von SP1 hergestellt werden. Das erforderte einen langen Einkoppelungsweg zwischen den beiden Laserstrahlen.

Als feste optische Achse bis hin zum Spektrometereintritt diente der Argon-Laserstrahl. Die optischen Elemente wurden danach ausgerichtet, und der Weg des CARS-Signalstrahls hinter der Meßzelle gleichzeitig markiert.

Durch die langen Strahlwege und die Dispersion des Prismas konnten die besonders im anti-Stokes-Bereich störende diffuse Plasmaemission des Argonlasers und der Fluoreszenzuntergrund des Farbstofflasers weitestgehend abgeschwächt und vom Signalweg getrennt werden.

Parallelpolarisation beider Laserstrahlen wurde durch eine $\lambda/2$-Platte im Argon-Laserstrahl eingestellt; das Teleskop vor dem Farbstofflaser diente zur Strahlanpassung.

Das CARS-Signal wurde in der Meßküvette im gemeinsamen Fokus der Linsenkombination L1, L2 erzeugt. Zur Abschwächung der Erregerstrahlung dienten Filter hinter der Kollimatorlinse L2, der Prismenseparator und der Spex-Doppelmonochromator, der hier als hochselektives Bandfilter verwendet wurde.
Der wesentliche Punkt ist, daß nur bei Einsatz aller Selektionselemente eine ausreichende Abschwächung der Erregerstrahlung im Signalstrahl möglich war.

Der Abstimmbereich der Differenzfrequenz war durch den Farbstofflaser auf etwa 1 cm^{-1} begrenzt. Ohne Nachjustierung von Prisma, Spex-Doppelmonochromator und Prismenseparator konnten etwa 4 cm^{-1} überstrichen werden.

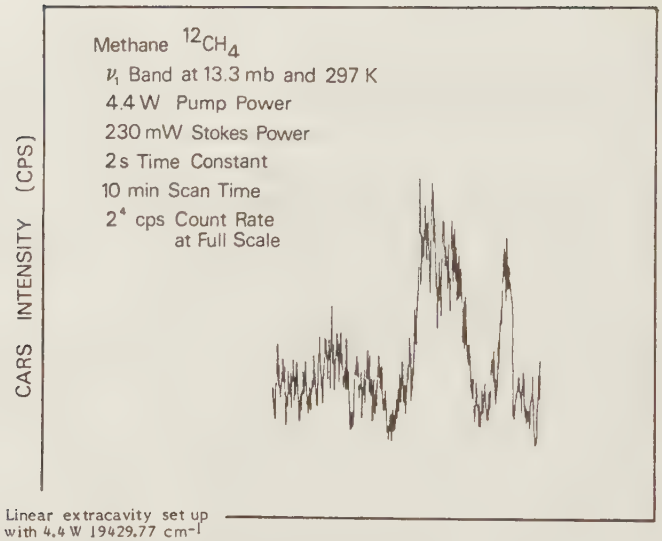
Viel Zeitaufwand und Mühe erforderte das Auffinden und Einstellen der Farbstofflaserfrequenz.

Dazu wurde mit dem Spex-Monochromator die augenblickliche Frequenz gesucht und danach der Farbstofflaser mit einer vermuteten Zahl von Modensprüngen von 2,5 cm^{-1} auf die Stokes-Frequenz manuell abgestimmt. Dazu war ständig das neue Aufsuchen der Laserfrequenz notwendig, da auch durch zufällige Modensprünge mit größerem Wellenzahlenabstand, 5 cm^{-1} und 30 cm^{-1}, ein falscher Endwert vorliegen konnte. In der Nähe der Stokes-Frequenz wurde dann die elektronische Feinabstimmung des Farbstofflasers ($\pm$ 1,2 cm^{-1}) benutzt.

Für genaueste Einstellung der Kolinearität beider Laserstrahlen wurde an zwei Punkten des gemeinsamen Strahlwegs ein Teil mit Glasplatten ausgespiegelt und durch visuelle Beobachtung nach langen Strahlwegen (4 bis 5 m) beide Strahlreflexe auf völlige Überlappung sowohl in der Strahlachse als auch im Strahldurchmesser justiert.

Die prismatischen Brewster-Quarzküvetten für das Probengas erzeugten einen starken Astigmatismus. Ein Leistungsgewinn gegenüber Rechteckküvetten durch Reflexminderung konnte nicht beobachtet werden.

Mit dieser Anordnung wurde im Februar 1980 zum ersten Mal ein CARS-Signal gesehen: 6 W Argon-Multimoden-Laserleistung und 230 mW Einmodenleistung vom Farbstofflaser ergaben in 1 150 mbar Methan 35 000 registrierte anti-Stokes-Photoelektronen.
Die Spektren in Abb. 8 (S. 34) zeigen den Anfang des ν_1-Q-Zweiges von Methan bei 133 mbar und bei 13,3 mbar. Mit dem Argonlaser wurde bei Einfügen eines kommerziellen temperaturstabilisierten Etalons in den Resonator eine Einmoden-Ausgangsleistung von 4,4 W erzielt.
Mit dem 133 mbar Spektrum konnte in diesem Ausschnitt die Qualität des Spektrums von Aliev et al. /43/ erreicht werden. Das 13,3 mbar Spektrum zeigt, daß für exakte Messungen im dopplerbegrenzten Bereich einige Größenordnungen im Signal fehlen.



Linear extracavity set up with 4.4 W 19429.77 cm^{-1} Ar^+ single-mode power, 230 mW at 1658 cm^{-1} dye laser single-mode power

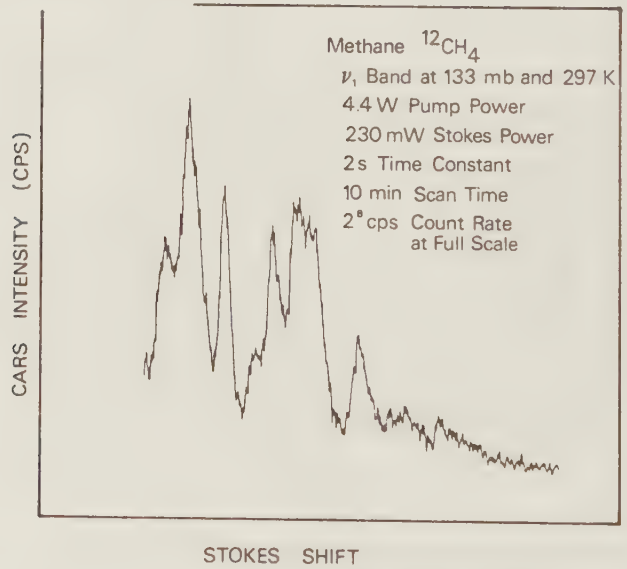


Abb. 8: ν_1-Methan-CARS-Spektren mit kontinuierlicher Erregung ausserhalb des Laserresonators (Erläuterungen im Text)

3.2 Einsatz eines cavity dumpers (Güteschalters) im Argon-Festfrequenzlaser

3.2.1 Funktion der Resonator-Güteschaltung

Kontinuierliche Edelgas-Ionenlaser haben allgemein geringe Laserverstärkungsfaktoren G, in der Größenordnung $1 < G < 1{,}6$, abhängig vom aktiven Medium und von der Bauart. Das heißt, auch bei optimaler Leistungsauskoppelung muß der größte Teil der Energie zur Aufrechterhaltung der stimulierten Emission im Resonator bleiben.
Nach dem Einbau eines Güteschalters läßt sich dieser jedoch kurzzeitig und periodisch öffnen und gestattet damit einen nahezu vollständigen impulsförmigen Laserenergieausstoß mit hohen Spitzenleistungen. Die Impulsfolgefrequenz hängt nur von der Zeit ab, die zum Aufbau der maximalen Besetzungsinversion bzw. intra-cavity-Leistung notwendig ist.
Bei kontinuierlichen Lasern wird aus zwei Gründen das Prinzip der akustooptischen Strahldeflektion angewendet:

1. Die niedrigen G-Faktoren der Laser erfordern sehr verlustarme Güteschaltungen.
2. Der ständige intra-cavity-Energieaufbau durch die kontinuierliche Plasmaentladung ermöglicht sehr hohe Schaltfolgefrequenzen im MHz-Bereich.

Optischer Aufbau und Funktion sind in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

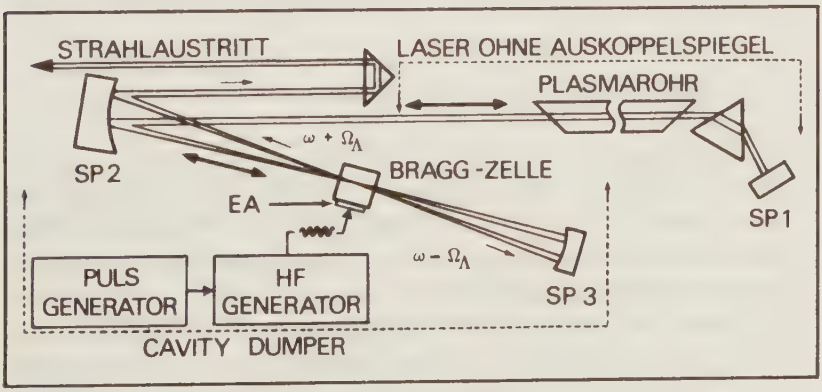


Abb. 9: Laser mit cavity dumper (schematisch)

Der Laserresonator ist durch die hochreflektierenden Spiegel SP1 bis SP3 vollständig abgeschlossen. Bei optimaler Justierung steigt die intra-cavity-Leistung dadurch um den Faktor 3 bis 4 gegenüber der mit Auskoppelspiegel an. In einem Quarzkristall im Fokus der Hohlspiegel wird eine laufende Brechungsindexwelle angeregt. Dazu dient ein elektroakustischer Wandler, EA, an der Seite des Kristalls, der von einem Hochfrequenz-Leistungsgenerator gespeist wird.

Bei Einstellung des Bragg-Winkels θ_B zwischen akustischer Wellenfront und Wellennormalen des einfallenden Laserlichts gilt für die Ablenkung des Strahls unter dem Winkel $2\theta_B$:

$$\sin \theta_B = \frac{\lambda}{2\Lambda} \tag{56}$$

mit λ, Wellenlänge des Lasers und Λ, Länge der akustischen Welle.

Die Bragg-Bedingung ist dann für jeden Strahl aus beiden Richtungen erfüllt, so daß bei 50% Ablenkeffizienz maximal die Hälfte der Laserenergie ausgekoppelt werden kann. Höhere Effizienz vermindert die Auskoppelung.

Durch Fokussierung des Strahls in der Bragg-Zelle erreicht man Anstiegszeiten, t_a, der akustischen Welle auf den Maximalwert im Fokusvolumen innerhalb der Photonenumlaufzeit, t_{ph}, im Laserresonator.

Die maximale Pulsspitzenleistung, entsprechend halber intra-cavity-Leistung ohne Ablenkung, kann zwischen t_a und t_{ph} ausgekoppelt werden. Zu beachten ist, daß die Laserfrequenz ω_1 um die Frequenz der akustischen Welle nach $\omega_1 + \Omega_\Lambda$ bzw. $\omega_1 - \Omega_\Lambda$ verschoben wird. Die Pulsspitzenleistung jeder Komponente beträgt demnach nur 1/4 der intra-cavity-Leistung. Die impulsbedingte Frequenzunschärfe hängt von Pulsform und Pulsdauer ab.

3.2.2 Einsatz des cavity dumpers im Versuch

Für eine begrenzte Zeit stand das cavity dumper-System von Spectra-Physics, Modell 365, mit folgenden technischen Daten zur Verfügung: Modulationsfrequenz 470 MHz, Anstiegszeit 5 ns, Wiederholrate für maximale Pulsspitzenleistung 1,1 MHz (in Verbindung mit dem Spectra-Physics Modell 171 Argonlaser).

Die Ankoppelung des cavity dumper-Zusatzteils an den Argonlaser entsprach dem Schema in Abb. 9. Der teildurchlässige Laser-Auskoppelspiegel wurde nach optischer Ausrichtung der Resonatorverlängerung

entfernt. Eine Photodiode in einem Reflex des Frequenzselektionsprismas am anderen Laserende registrierte die intra-cavity-Leistung. Zur Beobachtung der Impulsform diente eine schnelle Photodiode im Lecklicht eines Umlenkspiegels im CARS-Strahlengang (vgl. Abb. 7) in Verbindung mit einem Sampling-Oszilloskop.
Die Pulsspitzenleistung P_p wird durch Auswertung der Impulsform und Messung der gemittelten Laserleistung P_l berechnet (vgl. Abb. 10). Vereinfachend sei dafür der zeitliche Impulsverlauf durch ein Trapez angenähert.

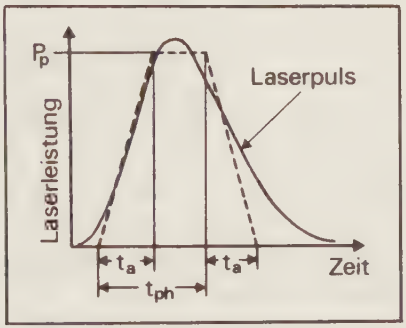


Abb. 10: Laserleistung bei Impulsbetrieb mit cavity dumper

Damit gilt für die Pulsenergie E_p:

$$E_p = P_p \cdot t_a/2 + P_p(t_{ph} - t_a) + P_p \cdot t_a/2, \qquad (57)$$

für die Pulsspitzenleistung P_p und für die mittlere Laserleistung P_l:

$$P_p = E_p \cdot t_{ph} \quad \text{und} \quad P_l = E_p \cdot f \qquad (58)$$

(f ist die Pulsfolgefrequenz). Mit den Gln. (58) wird aus (57):

$$P_p = P_l/f \cdot t_{ph}. \qquad (59)$$

Zu Testzwecken wurde der Argonlaser ohne Etalon betrieben. Das Experiment mit dem cavity dumper ergab folgende Werte:

Mittlere Laserleistung P_l: 2,3 W; Pulsfolgefrequenz f: 1,1 MHz; Anstiegszeit t_a: 5 ns; Photonenumlaufzeit (Resonatorlänge 5,10 m) t_{ph}: 17 ns. Die Peakpulsleistung betrug demnach 123 W.

Für eine Abschätzung des zu erwartenden Stickstoff-CARS-Signals nach Abschnitt 2.5.2 (S.19) sind die Formeln (40) bis (43) mit dem Tastverhältnis T des Impulsbetriebes,

T = Pulsdauer x Wiederholfrequenz,

zu multiplizieren.

Setzt man für die Zeit der Peakpulsemission 12 ns an und vernachlässigt die Beiträge von Anstiegs- und Abfallzeit, so folgt für die anti-Stokes-Leistung unter sonst gleichen Bedingungen im Maximum des Stickstoff-Q-Zweiges bei einem Druck von 10 mbar:

$$P_{as} = 5{,}3 \times 10^{-15}\ W.$$

Das entspricht etwa 12 000 CARS-Photonen/s.

Der schon recht ermutigende Signalgewinn gilt jedoch nur mit folgenden Einschränkungen:

1. Die Raman-Linienbreiten sind kleiner als die Frequenzdifferenz beider Pulskomponenten ($2\Omega_\Lambda$ = 940 MHz). Benutzt man nur eine zur CARS-Anregung, so halbiert sich die Peakpulsleistung. Im Beispiel bleiben 3 000 CARS-Photonen/s.
2. Bei kleiner Zahl von Signalphotonen begrenzt die Rauschstatistik den Nachweis. Bei einer höheren Zahl können innerhalb einer Signaldauer von 20 ns mit üblichen Photovervielfachern maximal zwei Photoelektronenimpulse aufgelöst werden. Eine alternative Analogregistrierung wird durch die Schwankungen der Photomultiplierverstärkung erschwert.
3. Die impulsbedingte Frequenzunschärfe vermindert die Auflösung.

Eine Messung an 1 150 mbar Methan bei 200 mW Farbstofflaserleistung und den angegebenen Daten des gütegeschalteten Argonlasers ergab im Maximum ein CARS-Signal von 42 000 Impulsen/s. Ein konstanter cavity dumper-Betrieb war jedoch schwer aufrecht zu erhalten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Einsatz eines cavity dumpers bei hohen Pulsspitzenleistungen einen Signalgewinn ermöglicht. Der Steigerungsfaktor ist jedoch unzureichend und gilt nur mit den diskutierten Einschränkungen. Diese Methode wurde deshalb nicht weiterverfolgt.

3.3 Die Vielfachreflexionszelle

Der Vielfachreflexionszelle liegt die Idee zugrunde, durch Vergrößerung des Streuvolumens die Signalausbeute zu erhöhen. Im einfachsten Falle könnte das, wie Gl. (30) zeigt, mit einer drastischen Verlängerung des kolinearen Strahlenweges innerhalb von $\Delta k = 0$ erreicht werden. Die Mehrfachfokussierung ist zunächst nur durch den technischen Vorteil einer kompakteren Anordnung begründet.
In der Tat ist die fokussierende Vielfachreflexion ein gängiges Verfahren in der spontanen Ramanstreuung, in der Absorptionsspektroskopie sowie der nichtlinearen Ramanstreuung, SRGS, IRS, PARS, bei der keine Phasenanpassung notwendig ist.
Die Anwendung der Vielfachreflexion in der CARS-Spektroskopie wurde innerhalb des Projekts im Rahmen einer Diplomarbeit von T. Rabenau /44/ theoretisch und experimentell untersucht.

3.3.1 Das CARS-Signal bei Vielfachreflexion

Entscheidend ist der Einfluß der Gasdispersion auf die Phasenanpassungsbedingung bzw. die Interferenz der kohärent emittierten Photonen aus den in Folge durchlaufenen Fokusvolumina mit dem Abstand Δz (vgl. Abb. 11).

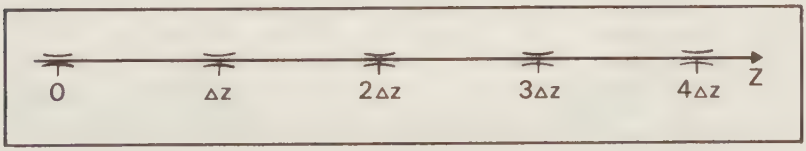


Abb. 11: CARS-Wechselwirkungsbereiche (Fokusvolumina) in Strahlausbreitungsrichtung z bei Vielfachreflexion (schematisch)

Mit Einbeziehung der Kohärenzlänge $L_c = \pi / \Delta k$ (vgl. S.15) wird die zu z proportionale Phasenverschiebung $\varphi(z)$:

$$\varphi(z) = \frac{\pi \, \Delta z}{L_c} . \qquad (60)$$

Das resultierende anti-Stokes-Feld E_{as} ergibt sich als Summe der bei $j\cdot\Delta z$ ($j = 1,2,\ldots,n$) erzeugten Felder mit der j-abhängigen Phasenverschiebung $\varphi_j = j\cdot\pi\cdot\Delta z/L_c$ zu:

$$E_{as} \sim \sum_{j=0}^{n} \sin(\omega_{as}t + j\pi\Delta z/L_c). \tag{61}$$

Für die CARS-Intensität I_{as} ($I_{as} \sim E_{as}^2$) findet man mit dem Ansatz

$$\sum_{j=0}^{n} \sin(\omega t + j2\pi x) = A(x,n)\ \sin(\omega t + \phi),\ x = \Delta z/2L_c: \tag{62}$$

$$I_{as} \sim A^2(x,n) = n+1 + \sum_{j=0}^{n} 2[(n+1-j)\ \cos 2\pi jx)]. \tag{63}$$

Daraus wird entweder bei unendlicher Kohärenzlänge oder der Bedingung, daß Δz ein ganzzahliges Vielfaches der doppelten Kohärenzlänge ist:

$$I_{as} \sim A^2 = (n + 1)^2, \tag{64}$$

im Idealfall also ein quadratischer Verstärkungseffekt.

Ungeradzahlige Quotienten x haben destruktive Interferenz des Signals I_{as} zwischen $0 \le x \le 1$ zur Folge. Je höher die Zahl der Durchläufe n, desto enger werden die Interferenzmaxima. Abb. 12 zeigt den Verlauf von A^2 in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung x für $n = 4$.

Abb. 12: Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors A^2 von x, Beispiel für $n = 4$

Für die praktische Anwendung müssen Beugungs- und Reflexionsverluste berücksichtigt werden.

Hat die Vielfachreflexionszelle Resonatoreigenschaften, so läßt sich durch Anpassung der Laserstrahldurchmesser an die g-Parameter bei Gauss'schen TEM_{oo}-Strahlen eine identische Strahlreproduktion erreichen /45/.

Reflexionsverluste werden durch Gewichtsfaktoren a_j der Summanden in die Gln. (61) und (62) einbezogen. Der Ansatz (62) führt zu folgendem Ausdruck für die Amplituden $A(x,n,a_j)$:

$$A^2(x,n,a_j) = \sum_{i=0}^{n}\sum_{j=1}^{n-1} a_j a_{j+1} \cos(2\pi ix)(2-\delta_{i,o}). \qquad (65)$$

Die Gewichtsfaktoren a_j sind durch die Reflektivitäten der Spiegel für Pump-, Stokes- und anti-Stokes-Strahl, R_l, R_s und R_{as}, bestimmt:

$$a_j = (X^j R^{(n-j)})^{1/2}, \text{ mit } X = R_l^2 R_s \text{ und } R = R_{as}. \qquad (66)$$

Für $x = 0$ läßt sich bei gegebenen Reflektivitäten die Durchlaufzahl n_{max} für die maximale Signalverstärkung bestimmen:

$$n_{max} = \frac{2 \ln \frac{\ln R}{\ln X}}{\ln \frac{X}{R}} - 1 \qquad (67)$$

und damit ist

$$A^2(0,n_{max},a) = R^{n_{max}} \left[\frac{1 - \left(\frac{X}{R}\right)^{\frac{n_{max}+1}{2}}}{1 - \frac{X}{R}}\right]^2. \qquad (68)$$

3.3.2 Einsatz der Vielfachreflexionszelle im Versuch

Im Prinzip besteht die hier entwickelte Vielfachreflexionszelle aus zwei sphärischen Hohlspiegeln mit 100 mm Krümmungsradius in konzentrischer Anordnung. Abb. 13 zeigt einen schematischen Querschnitt.

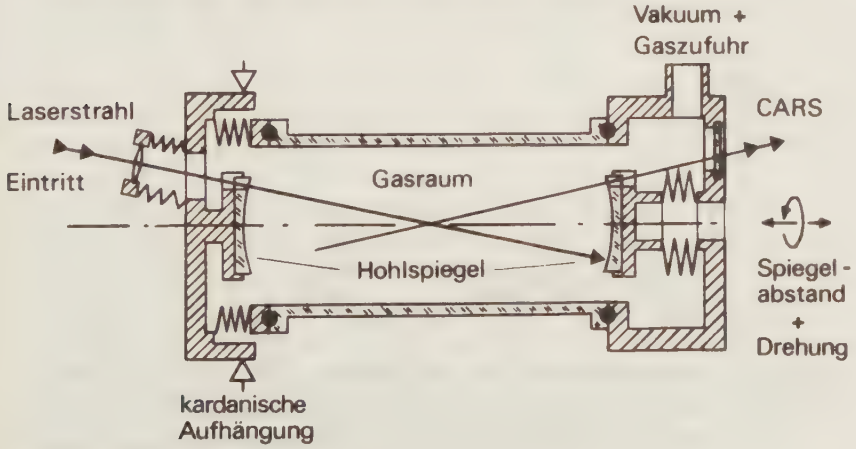


Abb. 13: Querschnitt durch die Vielfachreflexionszelle

Mit dieser Geometrie wird im Vergleich zu anderen Konfigurationen das beste Verhältnis von Zahl der Reflexionen zu Zahl der Foki erreicht. Für Strahleintritt und Strahlaustritt sind Schlitze in die Spiegel gefräst. Die Meßzelle ist so konstruiert, daß sich die Spiegel innerhalb des Gasraumes befinden, die Justierung aber mit weitestgehend entkoppelten Freiheitsgraden von außen vorgenommen werden kann. Für den Einsatz der Zelle wurde die experimentelle Anordnung gemäß Abb. 7 benutzt und modifiziert.

Eine wesentliche Beeinträchtigung der Meßzellenfunktion stellten die weit unterhalb der Spezifikation liegenden Spiegelreflektivitäten dar, bei den CARS-"Methanwellenlängen" konkret:

$$R_l = 0{,}945,\ R_s = 0{,}992 \text{ und } R_{as} = 0{,}84.$$

Für x = 0 (unendliche Kohärenzlänge) errechnet man damit nach (67) und (68) einen maximalen Verstärkungsfaktor von 20 bei 13 Durchläufen. Eine Verkleinerung von x kann bei festem Spiegelabstand nur über die Änderung der Kohärenzlänge L_c erfolgen. Deren inverse Proportionalität zum Druck macht Messungen bei kleinsten Drücken und damit im dopplerbegrenzten Bereich interessant. In Abbildung 14 wird das experimentelle Ergebnis bei drei Durchläufen vorgestellt.

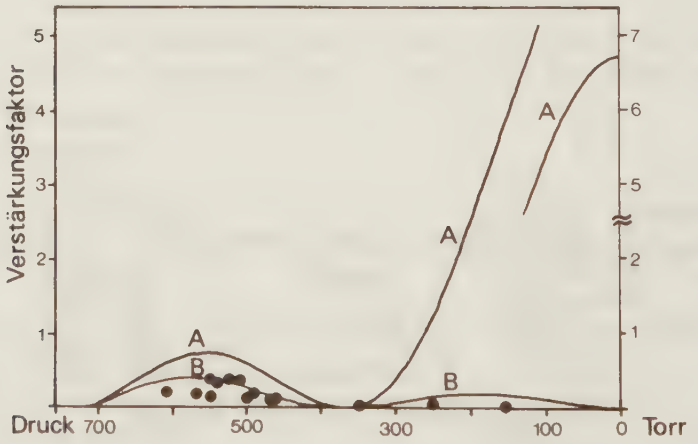


Abb. 14: CARS-Signalverstärkung in Abhängigkeit vom Druck nach /44/
A: Theoretisches Signal nach Gl. (65) im Vergleich zum einfachen Durchgang bei gleichem Druck.
B: Wie A, jedoch mit quadratischer Druckabhängigkeit (vgl. Abschn. 4.3.2); ● Meßwerte.

Mit den eingetragenen Meßwerten wird die Kurve B im Anfang näherungsweise verfolgt. Der quadratische Zusammenhang zwischen CARS-Signal und Druck, die schlechte Spiegelreflektivität und die zunehmende Verengung des Verstärkungsmaximums (x=0) bei höherer Durchlaufzahl verringern den Absolutwert des CARS-Signals jedoch soweit, daß der interessante Bereich unter 133 mbar experimentell nicht mehr zur verfolgen war. Es konnte außerdem nur mit verminderter Pumplaserleistung unter 1,2 W gearbeitet werden, bei höherer Belastung wurde die Spiegelschicht durch absorptionsbedingte Aufheizung zerstört.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Vielfachreflexionszelle eine interessante Erweiterung der Möglichkeiten eines kontinuierlichen CARS-Experiments darstellt. Der quadratische Signalverstärkungsfaktor kommt besonders bei niedrigen Drücken bzw. großen Kohärenzlängen zum Tragen.
Die CARS-Interferenzen stören den Signalnachweis empfindlich, erlauben es aber auf der anderen Seite auch, Kohärenzlängen in Gasen genau zu vermessen.
Für eine zufriedenstellende Funktion muß jedoch das Problem der hohen Spiegelreflektivität über einen sehr großen Wellenlängenbereich gelöst werden.
Bei der Raman-Verstärkung bzw. dem inversen Ramaneffekt und der photoakustischen Ramanspektroskopie sind nur zwei Frequenzen beteiligt, und es entfällt die Beeinträchtigung der Verstärkung durch Interferenz. Die Ergebnisse anderer Autoren /10,46,47,48/ bestätigen die Vorzüge der Vielfachreflexion bei diesen nichtlinearen Raman-Streutechniken.

3.4 Das intra-cavity CARS Experiment mit linearer Resonatorverlängerung

Die Arbeit mit dem cavity dumper legte die Idee nahe, ganz auf die Auskoppelung der Laserleistung zu verzichten und gleichzeitig das Streuvolumen in den Resonator zu verlegen. Dieses Verfahren ist zum Beispiel in der Absorptionsspektroskopie zum Nachweis kleinster Konzentrationen und schwächster Signale geläufig /49/. Intra-cavity CARS Anordnungen sind zuerst von Barrett /6/ und Hirth /7/ angegeben worden. Für die hochauflösende CARS Spektroskopie wird hier die erste Untersuchung und Anwendung der intra-cavity Methode vorgestellt.

Die ersten ad hoc Versuche erfolgten unter Benutzung der cavity dumper-Ergänzung des Argon-Festfrequenzlasers. Dabei waren zunächst zwei grundlegende Probleme zu lösen:

- Die Einrichtung einer horizontalen Laserpolarisation für den Aufbau des erweiterten Resonators in der horizontalen Experimentiertischebene und
- die Trennung der Laser-Plasmaemission von der CARS-Signalstrahlung.

Die Polarisation ist durch die Brewsterfenster am Laserrohr vorgegeben. Will man eine teuere Plasmarohr-Spezialanfertigung oder den Einbau eines verlustbringenden Polarisationsrotators vermeiden, so ist der Laserkopf um die Strahlachse auf die Seite zu drehen. Besonders wichtig ist dabei die zusätzliche mechanische Abstützung des schweren, plasmarohrumschließenden Magneten.
Im "horizontalen" Betrieb erwies sich der Laser als stabil. Eine leichte Deformation des spiegeltragenden Resonatorchassis konnte durch Nachjustierung kompensiert werden.
Zwischen Plasmarohr und cavity dumper wurden zwei Quarz-Brewsterprismen eingesetzt. Wie das Schema des Versuchsaufbaus in Abb. 15 (S.45) zeigt, ermöglichte diese Ergänzung neben der Wellenselektion im Argonlaser zugleich die Dispersion der Plasmastrahlung, die Einkoppelung des Farbstofflasers und auch die Auskoppelung des CARS-Signals über den langen Strahlenweg zwischen beiden Prismen. Die sonst zur Wellenlängenselektion vorhandene Prisma-Spiegel-Kombination in der Resonator-Endplatte wurde durch einen Plan-Endspiegel ersetzt. Der Resonator war somit dreifach geknickt und erreichte mit der Ausdehnung über den ganzen Experimentiertisch eine Länge von 3,40 m. Leider entfiel damit die Temperaturkompensation des linearen Resonators.
Die Fixierung auf dem Aluminiumtisch bedingte nicht nur höhere Temperaturdriften, sondern auch eine Deformation des Resonators durch die Tisch-Eigenschwingungen. Die aktive Stabilisierung der Laserfrequenz im Einmodenbetrieb war deshalb notwendig und wird im folgenden noch ausführlich beschrieben.
Eine staubschützende Ummantelung des offenen Laserstrahlweges hielt die Verschmutzung der optischen Komponenten in Grenzen.

Zur Messung der intra-cavity (IC) Leistung wurden die Strahlreflexe an den Brewsterprismen und das Lecklicht vom hinteren Plan-Endspiegel des Argonlasers verwendet. Beim Vergleich der Lecklichtleistungen an

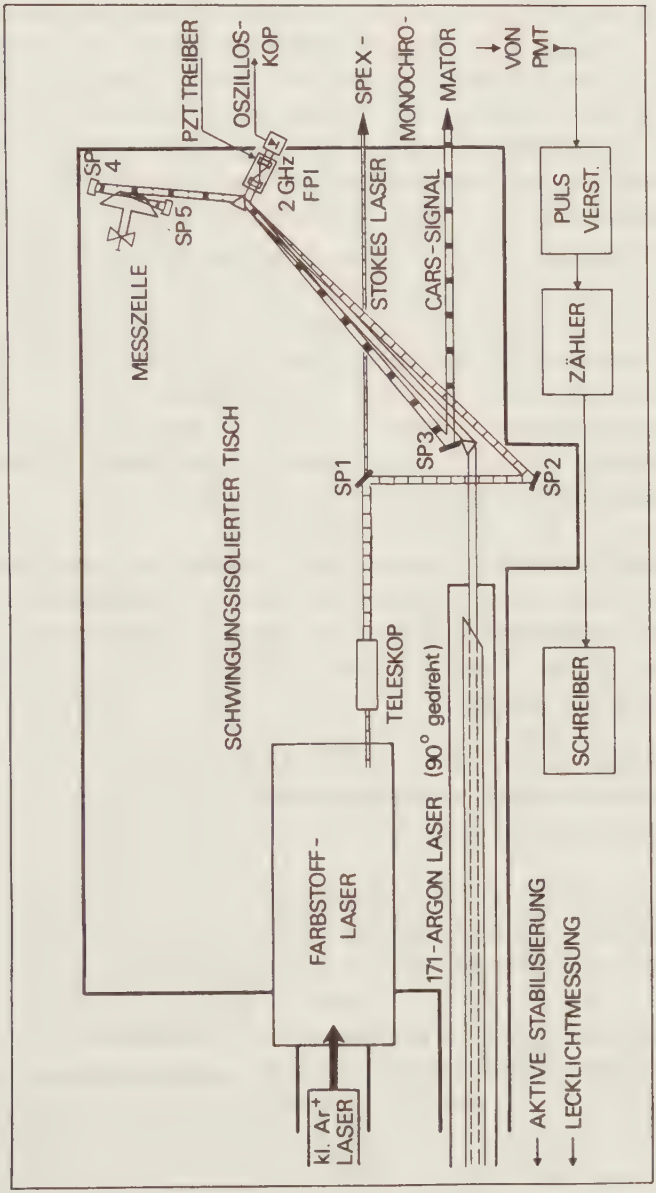


Abb. 15: Schema des intra-cavity CARS Versuchsaufbaus mit linearer Resonatorverlängerung

Spiegel und Prisma macht man die interessante Beobachtung, daß die Reflexleistung am Prisma ohne merklichen Einfluß auf die Laserleistung erheblich variiert, mit allgemein ansteigender Tendenz bei längerem Laserbetrieb. Verständlicherweise hat Staub auf der hochreflektierenden Spiegelschicht wenig Einfluß auf deren Transmission. Der Spiegel ist durch die Laserkonstruktion besser gegen Kontamination geschützt. Prismenreflexe wurden deshalb zur Leistungsmessung nicht benutzt.

Die IC-Leistung wurde folgendermaßen bestimmt: Mit eingesetztem Auskoppelspiegel wurde im linearen Resonator sowohl "vorn" die Ausgangsleistung, als auch "hinten" das Lecklicht gemessen. Die aus der gegebenen Auskoppelspiegeltransmission errechnete Leistung im Resonator ist damit eine eindeutige Funktion des Lecklichts.
Die Leistungsmessung erfolgte mit einem pyroelektrischen Meßgerät, Laser Precision RK 500. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind alle wichtigen Daten und Ergebnisse zusammengestellt.

Tab. 1: IC-Leistungsbestimmung am verlängerten Argon-Laserresonator

Linearer Laserresonator mit Auskoppelspiegel, alle Linien, 457 - 527 nm

Plasmarohr-Entladungsstrom	45	A
Auskoppelspiegeltransmission (nach Spezifikation)	12	%
Laserausgangsleistung am Auskoppelspiegel	14	W
Danach berechnete IC-Leistung	105	W
Lecklicht am hinteren Endspiegel	$5{,}1 \times 10^{-3}$	W

Mit verlängertem Resonator auf der 514 nm Laserlinie

Entladungs-strom [A]	Lecklicht [W]x10^{3}	IC-Leistung [W]	Bemerkungen
40	3,6	74	ohne Küvette, Multimode
50	6,8	140	- " - - " -
50	7,5	154	kurzzeitig erreichtes Maximum
50	4,9	100	mit Küvette
50	3,2	66	mit Küvette und Einmodenetalon

Der Rückschluß von Breitbandleistung auf Einzellinienleistung erfolgt unter der Annahme, daß die Spiegeltransmission im gesamten Laser-Emissionsbereich konstant ist. Für die Auskoppelspiegeltransmission von 12% wird ein Fehler von 3% innerhalb des spektralen Laseremissionsbereichs angegeben. Der relative Abstand der beiden stärksten Linien 488 und 514 nm ist kleiner als 30% des gesamten spektralen Auskoppelbereichs. Die Änderung der Transmission liegt dann mit Sicherheit unter 1%. Die hohe Reflektivität der Laser-Endspiegel ist leichter über einen großen Spektralbereich konstant zu halten.
Aus diesen Überlegungen folgt, daß nach den Lecklichtmessungen der Rückschluß von Breitbandleistung auf Einzellinienleistung keinen nennenswerten Fehler verursacht.

Leistungsoptimum und Stabilität im verlängerten Resonator werden durch Abstandsänderung der Hohlspiegel erreicht. Die Resonatorkonfiguration bleibt hemisphärisch. Eine Abstandsverringerung vergrößert das TEM_{00}-Modenvolumen. Wenn dadurch das aktive Medium ausgefüllt ist, können die in diesem verlustarmen System ebenfalls begünstigten höheren transversalen Moden nicht mehr anschwingen.
Im Multimodenbetrieb ließ sich die IC-Leistung über einen Zeitraum von etwa einer Stunde nach gleichlanger Einlaufzeit konstant halten. Leistungsdrift und Frequenzdrift waren aufbaubedingt stark von den Umgebungsbedingungen im nicht-klimatisierten Labor abhängig. Zur Verbesserung der Temperaturkonstanz wurde der Experimentierraum durch thermostatisierte Heizstrahler mit Abweichungen $\pm$ 0,5 K auf der Temperatur gehalten, die sich normalerweise bei Betrieb aller wärmeerzeugenden Geräte einstellte.
Sehr deutlich erkennbar war die Temperaturempfindlichkeit in der Anwärmzeit des Plasmarohres. Ohne Änderung der Justierung stieg die Laserleistung beim Einschalten von 0 auf etwa den Wert, der beim vorhergehenden Betrieb erreicht worden war.
Das Einsetzen der prismatischen Quarz-Küvetten bewirkte einen erheblichen IC-Leistungsverlust. Die Resonatorverstimmung durch den längeren optischen Weg zwischen den Hohlspiegeln ließ sich durch Abstandsvergrößerung ausgleichen. Unvermeidlich waren die zusätzlichen Reflexverluste (8 Grenzflächendurchgänge!) und der Astigmatismus. Die Justierung des Gesamtsystems wurde dann kritisch, es erschienen auch höhere transversale Lasermoden.

Die Laser-Plasmaemission ließ sich durch eine kleine magnetgehaltene Modenblende im Fokus der Küvette teilweise abblocken.

Ein wichtiger experimenteller Parameter ist die Frequenzkonstanz im Einmodenbetrieb. Die Beobachtung mit einem periodisch abstimmenden 2 GHz-FSR Spektrumanalysator ließ sowohl Frequenzdrift als auch Frequenzschwankungen erkennen. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Messungen waren:

1. Ein Modenjitter in der Größenordnung von 30 MHz mit vornehmlich niederfrequenten Anteilen,
2. eine langsame Drift der Lasermode mit einer mittleren Änderung von etwa 60 MHz/min,
3. damit verbunden Modensprünge von 42 MHz, entsprechend dem longitudinalen Modenabstand c/2L,
4. bei hohen Laserleistungen gleichzeitiges Anschwingen von 2 longitudinalen Moden.

Zusammengefaßt sind dies Frequenzstörungen, die in der CARS-Spektroskopie mit der angestrebten spektralen Auflösung nicht tolerierbar sind. Abhilfe schafft eine aktive Stabilisierung der Laserfrequenz an einem externen Frequenznormal. Im Experiment wurde als einfachste Möglichkeit die Stabilisierung an einer Jod-Absorptionsflanke im 514 nm Emissionsbereich des Argonlasers ausgewählt. Über Aufbau und Wirkungsweise wird im Zusammenhang mit der Beschreibung der Ringlaserkonfiguration ausführlich berichtet. Hier nur die wichtigsten Resultate für dieses Experiment:

zu 1. Der niederfrequente Modenjitter konnte auf 10 MHz reduziert werden. Eine weitere Verbesserung scheiterte nicht an der Resonanzgrenze des Regelkreises, sondern am begrenzten Regelspannungshub, der zur Kompensation der Fehlerspannung bzw. der Störamplitude im Jod-Absorptionssignal nicht ausreichte.
Eine Spektrumanalyse der Frequenzänderungen bestätigte den bestimmenden Einfluß niederfrequenter Störungen mit einem Maximum bei 15 Hz.

zu 2. und 3. Da der gesamte Aussteuerbereich durch die Störungsregelung ausgeschöpft und überschritten war, konnten Drift und damit Modensprünge nicht mehr kompensiert werden.

zu 4. Die Modenselektion ist von den Relationen zwischen Bandbreite der Laseremission und freiem Spektralbereich und Finesse des modenselektierenden Etalons abhängig (vgl. Abb. 16).

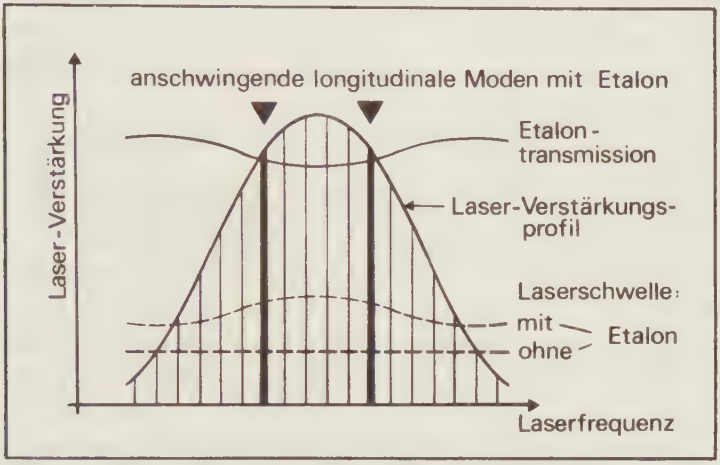


Abb. 16: Etalon-Modenselektion im Laser-Verstärkungsbereich

Im skizzierten Fall, Transmissionsmaxima des Etalons symmetrisch in den Verstärkungsflanken, sind zwei Moden begünstigt. Die Finesse kann wegen des zusätzlich selektierenden Modenwettbewerbs bei benachbarten Moden innerhalb der homogenen Linienbreite des Laserübergangs niedrig sein. Die Modenkoppelung bei größeren Frequenzabständen ($\geq$ 1000 MHz) ist jedoch so gering, daß zwei Moden mit beliebig unterschiedlicher Stärke emittiert werden.

Die zur Stabilisierung geeignete Absorptionslinie liegt außerhalb des Verstärkungsmaximums (vgl. S. 72). Das Experiment zeigte, daß ein stabilisierter Einmodenbetrieb mit dem vorgegebenen Etalon nur auf der längerwelligen Jod-Absorptionsflanke bei verringerter Laserleistung möglich war. Das Einstellen der Stabilisierung erforderte größte Sorgfalt.

Zur Überprüfung des Signalgewinns durch die höhere IC-Leistung wurde wiederum eine CARS-Messung an 1000 mbar Methan ohne Etalon im Argonlaser durchgeführt.

Schwierig war das Auffinden des CARS-Signalstrahls und dessen "Einfädeln" in die optische Achse des SPEX-Monochromators. Zur Ausrichtung der Umlenkspiegel wurde deshalb der Strahlweg mit einem 442 nm He-Cd Laser markiert. Die Feinjustierung der Farbstofflaserfrequenz und der Umlenkspiegel führte schließlich zum gewünschten Ergebnis:

Die Anregungsleistungen P_l(Ar 514 nm) = 100 W beide Richtungen,
P_s($\approx$ 605 nm) = 250 mW (Farbstofflaser)

ergaben ein CARS-Signal von $P_{as} \approx 2 \times 10^6$ cps.

Im Vergleich zur Anregung außerhalb des Resonators, extra-cavity (EC) Experiment (S.30), bedeutet dies eine Steigerung um einen Faktor > 55.

Zur Überprüfung des Signalgewinns kann man Gl. (42) benutzen. Daraus wird:

$$\frac{P'_{as}\,\eta'}{P''_{as}\,\eta''} = \frac{1}{A^2}\,\frac{P'^2_l\,P'_s}{P''^2_l\,P''_s}\,. \tag{69}$$

Die einfach gestrichenen Größen stehen für EC-, die zweifach gestrichenen für IC-Anregung. Die Effizienzfaktoren η' und η'' kennzeichnen die Verluste durch das Nachweissystem. A^2 ist nach Gl. (65) der Faktor, der die Signaländerung durch Interferenz bei mehrmaligem Fokusdurchlauf beschreibt.
Einsetzen der Anregungsleistung ergibt:

$$P''_{as} = 55\,A^2\,\frac{\eta'}{\eta''}\,P'_{as}\,. \tag{70}$$

In den Quotienten der Verlustfaktoren gehen nur die Unterschiede im Nachweissystem beider verglichenen Experimente ein. Im IC-Experiment trennte das Auskoppelprisma den Signalstrahl von der Erregerstrahlung. Für die restliche Streulichtunterdrückung genügte der SPEX-Monochromator. Block- und Prismenfilter mit den Signaltransmissionen 0,75 und 0,7 ergaben im EC-Experiment einen zusätzlichen Verlust von 0,5. Die Fokussierungsspiegel im verlängerten Resonator des IC-Experimentes besaßen andererseits für die Stokes-Wellenlänge nur eine Reflektivität von 50%. In dieser Abschätzung ist η'/η'' demzufolge etwa 1.
Für die Signaländerung durch Interferenz nach Gl. (65) mit den Spiegelreflektivitäten R_l, $R_{as} \approx 1$, $R_s \approx 0{,}5$, dem Fokusabstand $z = 0{,}200$m und der Kohärenzlänge L_c von Methan bei Atmosphärendruck und den hier vorliegenden CARS-Frequenzen, $L_c = 0{,}145$ m /44/ erhält man:

$$A^2 \approx 0{,}93.$$

Dieses interessante Ergebnis besagt, daß destruktive Interferenz das CARS-Signal hier noch unter den Wert bei einmaligem Fokusdurchlauf reduziert.
Man findet also als Endresultat dieser Abschätzung einen theoretischen Steigerungsfaktor von 51 in recht guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Zum Abschluß dieser Beschreibung muß noch auf einen weiteren "Interferenzeffekt" hingewiesen werden. Die notwendige Kolinearität von Argon- und Farbstofflaserstrahl hat bei diesem Aufbau zur Folge, daß der Farbstofflaserstrahl in sich zurückläuft. Sowohl das Fremdlicht auf der Stabilisierungs-Meßdiode hinter dem Farbstofflaser-Auskoppelspiegel als auch die "Injektion" der falschen Richtung in den Ringlaserresonator bewirken chaotische frequenzinstabile Lasertätigkeit. Bei starken CARS-Signalen kann man diese Störung durch eine leichte Verstimmung der Strahlrichtung ohne wesentliche Signalbeeinträchtigung aufheben. Bei schwachen Signalen wäre zum Beispiel ein Faraday-Isolator einzubauen.

Als "augenfälliges" Ergebnis dieses CARS-Experiments sei noch erwähnt, daß es erstmals gelang, den kontinuierlich erzeugten CARS-Signalstrahl von Methangas mit dem bloßen Auge zu beobachten. Das restliche Streulicht wurde dazu mit einem kleinen Gittermonochromator und zwei Farbfiltern reduziert. Im Signalstrahlengang erschien dann, deutlich erkennbar, neben dem grünen Streulichtpunkt im blauen Argon-Plasmahintergrund ein tiefblauer Lichtfleck, der bei Unterbrechung des Farbstofflaserstrahls oder bei Frequenzverstimmung verschwand. In der physiologischen Optik lernt man, daß zur Farberkennung bei der anti-Stokes-Wellenlänge von etwa 450 nm ein Photonenfluß von mindestens 10 Millionen/s notwendig ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß mit der IC-CARS-Anregung ein entscheidender Signalgewinn erzielt wurde. Die Signalsteigerung bestätigt den nach der CARS-Intensitätsformel (30) zu erwartenden quadratischen Anstieg mit der Pumplaserleistung.
Der intra-cavity-Betrieb erhöht den Schwierigkeitsgrad der an und für sich schon aufwendigen CARS-Spektroskopie, jedoch sind die Probleme zunächst nur technischer Natur.
Mit der Verlegung von Raman-Streuexperimenten in den Laserresonator wird die Leistungsfähigkeit kontinuierlicher Laser voll ausgeschöpft.

Auf einen weiteren Ausbau dieses Experiments mit nachfolgenden quantitativen Messungen wurde aus mehreren Gründen verzichtet:

- Ein stabiler Einmoden-Argonlaserbetrieb in dieser Geometrie hätte erheblichen Aufwand erfordert.
- Die Führung des CARS-Signalstrahls in das Nachweissystem war mühsam und zeitaufwendig.
- Die Unterdrückung der Farbstofflaser-Rückkoppelung gelingt nur mit kostenintensiven Maßnahmen.
- CARS-Interferenzen in der Meßzelle beeinträchtigen den Signalnachweis.

Es wird betont, daß das keine prinzipiellen Hinderungsgründe für die Fortführung dieses Experiments waren. Die Erfahrungen, die hier gesammelt wurden, hatten sich jedoch bereits zu einem neuen, verbesserten experimentellen Konzept verdichtet. Dessen Realisierung gelang in einer Zeit von 1 1/2 Jahren, und der Erfolg sollte den eingeschlagenen Weg rechtfertigen.

3.5 Das CARS-Experiment im Argonlaser-Ringresonator

Ausgangspunkt für die angestrebten Verbesserungen des CARS-Experiments waren ein wesentlich kompakterer Aufbau des erweiterten Argon-Laserresonators und eine Neukonstruktion der CARS-Meßzelle, da der bis dahin benutzte cavity dumper nur leihweise zur Verfügung stand. Parallel dazu wurde der gesamte Aufbau neu angeordnet.

3.5.1 Der Experimentiertisch

Zunächst waren die Schwingungsdämpfungseigenschaften des vorgegebenen Aluminium-Experimentiertisches zu verbessern. Die Aluminiumbausteine wurden zu einer Experimentierfläche von 2,60 m x 1,20 m zusammengeschraubt. In die wabenförmigen Hohlkörper der Unterseite wurden Holzleisten unter Spannung nach Muster in Abb. 17 eingesetzt und die restlichen Zwischenräume mit einem besonders harten Füllschaum ausgegossen.

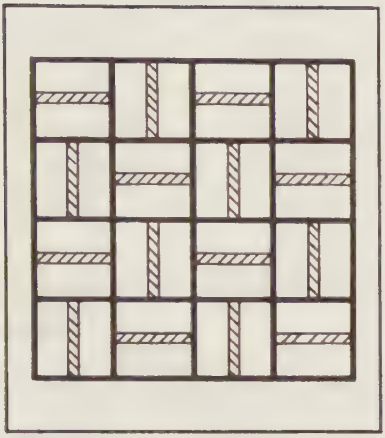


Abb. 17: Tischversteifung

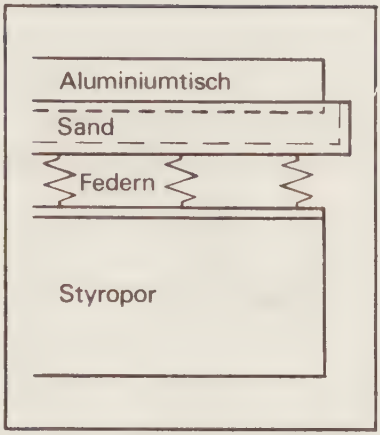


Abb. 18: Schwingungsisolation

Die innere Spannung wird wesentlich größer, das Zusammenwirken unterschiedlicher Materialien dämpft die besonders störenden Biegeschwingungen der Platte. Mit den höheren Eigenfrequenzen sinken bei gleicher Störungsenergie die Schwingungsamplituden.
Der so präparierte Tisch wurde auf einen mit Quarzsand gefüllten Kasten gelegt und dieser mit Schwingungsdämpfungsfedern gegen die Styroporunterlage abgestützt (vgl. Abb. 18). Die Resonatordeformationen durch Tischschwingungen wurden damit im wesentlichen beseitigt. Zur Verminderung der thermischen Drift war es jedoch unbedingt notwendig, die Mechanik des Argon-Laserresonators von den Bewegungen des Aluminiumtisches zu entkoppeln.

3.5.2 Der Argon-Laserresonator mit integrierter CARS-Meßzelle

Bei der Resonatorkonstruktion waren folgende Bedingungen zu erfüllen:

1. Kompakter Aufbau mit hoher mechanischer Stabilität,
2. Temperaturdriftkompensation,
3. Staubschutz für den Strahlenweg,
4. Wellenlängen- und Modenselektion durch Prisma und Etalon,
5. Stabilisierung der Laserfrequenz,

6. Einbau einer CARS-Meßzelle mit fokussierenden Spiegeln,
7. Einkoppelung des Stokes-Laserstrahles durch ein Prisma, verbunden mit einem langen Einkoppelungsweg.

Nach einem "Sandkastenspiel" mit allen Möglichkeiten wurde das nachstehend abgebildete geometrische Schema ausgewählt und realisiert.

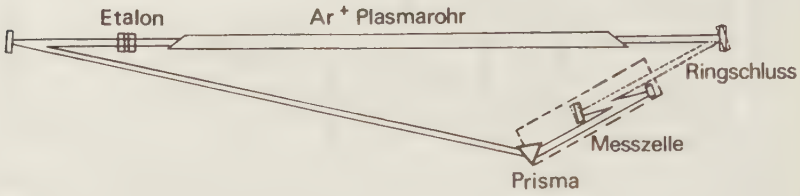


Abb. 19: Schematische Lasergeometrie

Wie man deutlich erkennen kann, war der Schritt zum Ringschluß des Argonlasers sehr kurz, in der Praxis nachher 40 cm lang.
Die Vorteile des Ringlaserbetriebes sind aus der Literatur, z.B. H.W. Schröder in Ref. /50/, hinreichend bekannt. Das Verhalten des Argonlasers mit Ringresonator wird in Abschnitt 3.5.6 ausführlich diskutiert. Als erste Argumente für die Ringkonfiguration seien hier die Etablierung einer definierten CARS-Wellenvektorgeometrie und der Ausschluß der Farbstofflaser-Rückkoppelung genannt. Im linearen Resonator wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Experimente mehr durchgeführt.
Der Laserresonator erreicht nun die größtmögliche Kompaktheit. Es ist jedoch ein zusätzlicher Umlenkspiegel erforderlich. Sowohl die hochpräzisen Endspiegel- und Etalonhalterungen als auch die thermische Kompensation des Laserchassis können benutzt werden. Das Prisma dient gleichzeitig der Laserlinienselektion und der Stokes-Lasereinkoppelung. Staubschutz wird durch den Einschluß des Strahlenweges in Plexiglasrohre mit elastischen Faltenbalgverbindungen und Stickstoffspülung gewährleistet.

Die CARS-Meßzelle weist essentielle Verbesserungen auf. Einzelheiten sind Abb. 20 (S. 55) zu entnehmen.

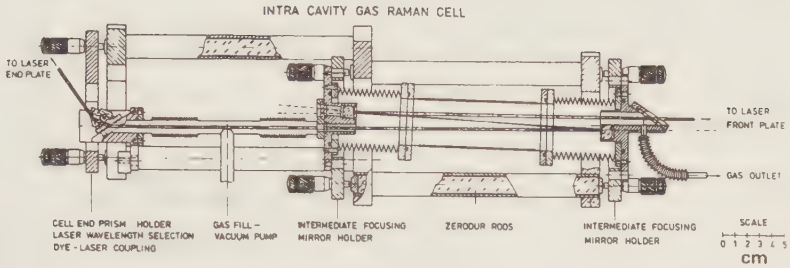


Abb. 20: CARS-Meßzelle

Wichtigster Punkt ist die Herabsetzung der Reflexionsverluste durch den Einschluß der Fokussierungsspiegel in das Gasvolumen. Zwar hat der Mod. 171 Argonlaser auf der 514 nm Linie einen für cw-Gaslaser hohen Verstärkungsfaktor G, $1 < G < 1{,}6$, und ist deshalb in Grenzen weniger empfindlich, jedoch sollte hier auch der Einsatz eines Krypton-Lasers mit vorbereitet werden.
Gasdicht abgeschlossen wird die Meßzelle durch Brewsterprisma, Brewsterfenster und die Balgverbindungen zwischen den drei Justierplatten, in der Mitte mit "Schauglas" zur Einsicht in den Probenraum und zur Spiegelbeobachtung. Alle gasberührenden mechanischen Teile bestehen aus Edelstahl. Als Dichtungsmaterial wird Teflon verwendet. Die O-Ringe haben ein Schneidenprofil (Abb. 21).

Abb. 21: Schneidenprofil der Dichtungsringe (schematisch)

Einlaufmessungen mit der abgeschlossenen Meßzelle ergaben eine Leckrate von etwa 3×10^{-6} mbar·l/s.
Das Zellvolumen beträgt 0,33 l und ist über ein Dosierventil mit ei-

nem evakuierbaren 18 l Edelstahltopf verbunden. Damit ist es möglich, während einer Messung ohne Pumpenbenutzung den Gasdruck kontinuierlich um fast zwei Größenordnungen abzusenken.
Das gesamte Vakuum- Gasfüllschema ist Abb. 22 zu entnehmen.

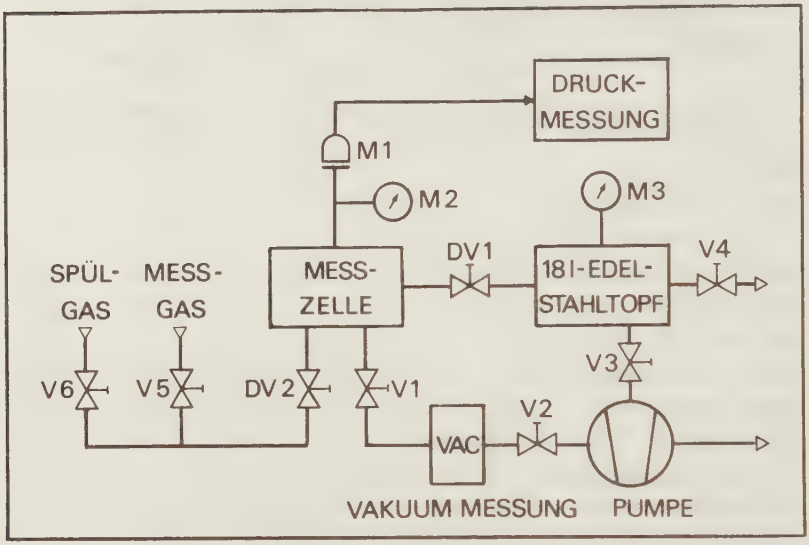


Abb. 22: Vakuum- und Gasfüllschema

Die Druckmessung zwischen 133 und 0,13 mbar geschieht durch einen Membran-Druckaufnehmer M1 und ist damit gasartunabhängig, die Manometer M2 und M3 dienen zur Gasdruckkontrolle.
Mit dem Pumpstand wurde bei Evakuierung ein Enddruck von 3×10^{-6} mbar, gemessen hinter dem Abschlußventil V1, erzielt. Hochvakuum ist wegen der teilweise geringen Querschnitte nicht zu erreichen.
Korrosive Gase, z.B. NH_3, konnten durch die Gasspülung unter Umgehung der Vakuum-Pumpe soweit verdünnt werden, daß der Restgasanteil für die Pumpe gefahrlos war.

Im Ringlaserbetrieb ist der Laserstrahl in der Meßzelle z-förmig gefaltet. Die Fokussierungsspiegel sind Hochleistungslaserspiegel (Spectra Physics) mit $R > 99{,}7\%$ von 514 nm bis 650 nm. Brewsterprisma (Oriel) und Brewsterfenster (Spectra Physics) bestehen aus schlierenfreiem Quarzglas.

Der größere Abstand zwischen Prisma und Fokus bietet die Möglichkeit, in Verbindung mit einer im Fokus beweglichen Modenblende, $\emptyset$ = 100 µm, die Laser-Plasmaemission und den Fluoreszenzuntergrund des Farbstofflasers zu unterdrücken.
Die gesamte Meßzelle ist modular aufgebaut, d.h. sie ist so zerlegbar, daß mit passenden Zwischenteilen jeder beliebige Abstand zwischen den optischen Komponenten eingestellt werden kann.
Die Temperaturkompensation läßt sich durch einfache Konstruktionsmaßnahmen erreichen. Abb. 23 veranschaulicht das Prinzip.

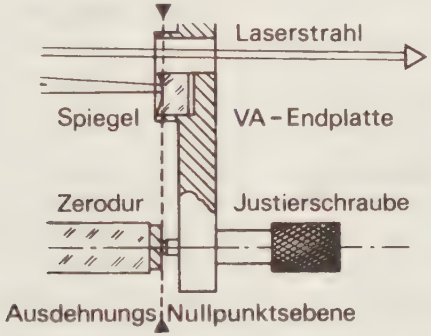


Abb. 23: Temperaturkompensation (vgl. Text)

Abstandskonstanz zwischen den Spiegeln gewährleistet Zerodur. Die Ausdehnung der Edelstahlteile ist in der Spiegelebene in Strahlrichtung nicht, senkrecht dazu nur in höherer Ordnung wirksam. Das Problem ist in dieser Näherung auf die unterschiedliche Trägheit der Materialien gegenüber Temperaturänderung reduziert.
Die Justierfreiheitsgrade der Endplatten sind überbestimmt, dienen damit aber in jedem Falle dem Justierkomfort und letztlich dem Erfahrungsammeln.

3.5.3 Ringlaseraufbau

Der Laser wurde vollständig aus seiner Verkleidung herausgenommen und zur Drehung um die Strahlachse mit einer Aluminium-Stützkonstruktion versehen. Die Ausdehnungs-Nullpunkte von Laserresonator und Meßzelle wurden stabil durch Auflage und Befestigung an einer L-förmigen, 55 mm starken Invarplatte verbunden (vgl. Abb. 24, S. 58).

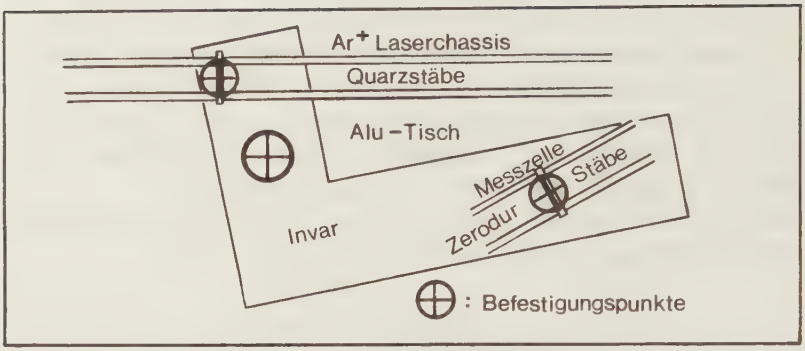


Abb. 24: Temperaturstabile Verbindung zwischen Laserresonator und Meßzelle

Die für den Ringlaserbetrieb notwendigen Spiegelwinkel gewährleisten spezielle Spiegelhalterungen, die in die Laser-Endplatten einzusetzen sind. Als "Endspiegel" werden plane Hochleistungs-Laserspiegel (Spectra Physics, CVI) mit $R > 99{,}7\%$ für 514 nm verwendet, vorn (CVI) mit spezieller Bedampfung für die Auskoppelung des CARS-Signals.

3.5.4 Ringlasergeometrie und Laserfunktion

Abb. 25 zeigt den geometrischen Strahlverlauf im Argon-Ringlaser. Die Dreiecksgeometrie ist festgelegt durch die Länge des linearen Argon-Laserresonators c, die Abmessungen der Meßzelle in b, den möglichst langen Strahlweg a und den Prismen-Ablenkungswinkel γ. Der ϵ-Winkel des Brewsterprismas wird mit 69° angegeben, der Quarzglas-Brechungsindex bei 24°C und 514 nm ist nach /51/ n = 1,4617. Bei symmetrischem Strahlengang mit einem Einfallswinkel von 42,8° wird der Brewsterwinkel um 0,1° überschritten.

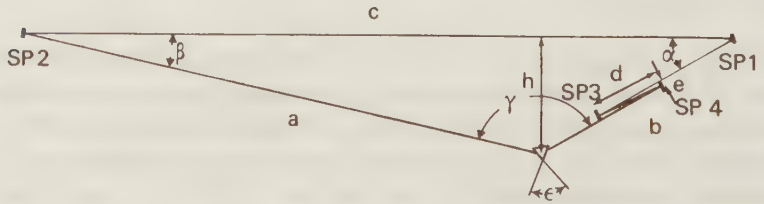


Abb. 25: Ringlasergeometrie

Für die gesamte Geometrie ergeben sich damit die in Tab. 2 folgenden Daten.

Tab. 2: Strahlgeometrie

Längen [mm]	Winkel [°]	Spiegel	ϕ [mm]	R [mm]
a = 1504	α = 30,2	SP1	25,4	∞
b = 650	β = 12,6	SP2	7,0	∞
c = 2030	γ = 137,2			
h = 327				
d = 205		SP3	15,0	200
e = 7,5		SP4	15,0	200

Für die Oberflächen der optischen Elemente wird ein Fehler von $\lambda/10$ angegeben.
Die geometrische Resonatorlänge L ist 4 594 mm, der longitudinale Modenabstand im Ring, c/L, demzufolge etwa 65 MHz.

3.5.5 Resonatoreigenschaften

Ein optisches System besitzt Resonatoreigenschaften, wenn ein hindurchtretender Lichtstrahl sowohl geometrisch als auch wellenoptisch in sich selbst überführt wird. Schon die strahlenoptische Behandlung des Problems liefert wichtige Aussagen über Stabilität oder Instabilität einer Resonatorgeometrie (Abb. 26).

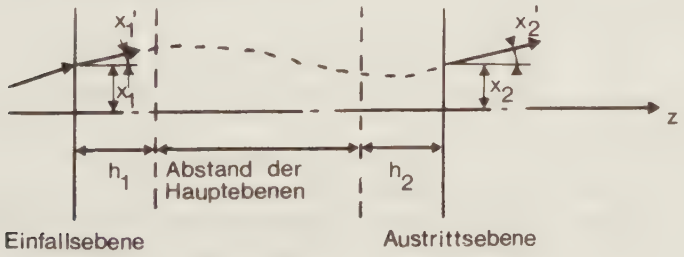


Abb. 26: Strahlweg in einem optischen System

Ein elegantes Verfahren ist dabei die Strahlanalyse mit der Strahlenübertragungsmatrix. In Achsennähe und bei kleinen Auslenkungen sind x_1, x'_1 lineare Funktionen von x_2, x'_2:

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ x'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x'_1 \end{pmatrix}. \tag{71}$$

Die Matrixkomponenten A, C, D sind mit der Brennweite f und den Hauptebenen h_1, h_2 des optischen Systems verknüpft durch:

$$f = -1/C, \; h_1 = (D-1)/C, \; h_2 = (A-1)/C.$$

Für die Determinante gilt:

$$A\,D - B\,C = 1.$$

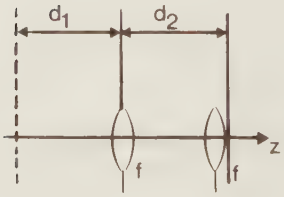
Jedes Spiegelsystem läßt sich durch ein Linsensystem mit gleichen Brennweiten ersetzen. Die n-fache Hin- und Rückreflexion in einem optischen Resonator ist einem Durchlauf des Strahls durch n in Folge aneinandergereihte Linsensysteme äquivalent. Für die n-fache Anwendung der ABCD-Matrix findet man nach dem Sylvester-Theorem:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}^n = \frac{1}{\sin\theta} \begin{pmatrix} A \sin n\theta - \sin(n-1)\theta & B \sin n\theta \\ C \sin n\theta & D \sin n\theta - \sin(n-1)\theta \end{pmatrix} \tag{72}$$

mit $\cos\theta = \frac{1}{2}(A + D)$. Stabile Resonatoren erfüllen die Bedingung

$$-1 < \cos\theta < 1. \tag{73}$$

Das hier aufgebaute System nach Abb. 19 mit den Daten aus Tab. 2 ist dem optischen System in Abb. 27 und der Strahlenmatrix (74) äquivalent /55/:



$$\begin{pmatrix} 1 - \frac{d_2}{f} & d_1 + d_2 - \frac{d_1 d_2}{f} \\ -\frac{2}{f} + \frac{d_2}{f^2} & 1 - \frac{2d_1}{f} - \frac{d_2}{f} + \frac{d_1 d_2}{f^2} \end{pmatrix}. \tag{74}$$

Abb. 27: Resonatoräquivalentes optisches System und Strahlenmatrix

Die Stabilitätsbedingung (73) liefert mit (74) und f = 0,1 m:

$$-1 < 1 - 10\,d_1 - 10\,d_2 + 50\,d_1\,d_2 < 1.$$

Die Länge des Resonators, $L = d_1 + d_2$, ist durch die Konstruktion auf 4,6 m festgelegt. Setzt man näherungsweise $d_1 = 4{,}4$ m, so wird die geometrische Stabilitätsbedingung des Resonators zwischen

$$0{,}20 < d_2 < 0{,}21 \text{ m} \qquad (75)$$

erfüllt.

Im Vergleich dazu errechnet man für den linearen Resonator des vorhergehenden Experiments mit $f_1 = 0{,}1$ m, $f_2 = 0{,}05$ m und $d_1 = 6{,}4$ m:

$$0{,}1999 < d_2 < 0{,}2026 \text{ m}.$$

Bei der Konstruktion der Meßzelle war dieser Längenunterschied zu beachten.

Das Experiment im Ringlaser bestätigt qualitativ dessen erheblich größeren Stabilitätsbereich; dieser ist somit als weiterer Vorteil der Ringkonfiguration anzusehen.

Entscheidend für die Güte des Resonators (vgl. S.23) und damit auch für hohe IC-Leistung und geringe Linienbreite sind Beugungs- und Reflexionsverluste. In der quantitativen Berechnung dieser Resonatorgeometrie würde man deshalb eine wellenoptische Behandlung unter Einbeziehung von Beugungseffekten durch die endlichen Strahlaperturen anschließen. Wichtig ist weiterhin die Anpassung des Strahldurchmessers und des Strahlwegs an die Abmessungen des aktiven Volumens. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das nicht geschehen, und es wird auf die Literatur verwiesen /52,53/. Eine ausführliche Darstellung der Berechnung von Laserkonfigurationen unter Einschluß von Ringresonatoren findet man z.B. bei S.A. Collins, Jr. in Ref. /54/.

Wichtige Eigenschaften des Ringlasers werden in der weiteren Darstellung nur qualitativ diskutiert.

Die Abschätzung (75) zeigt, daß bei $d_2 = 0{,}205$, also in der Mitte des Stabilitätsbereichs, eine zweite Strahltaille bei $d_1/2$ entsteht (eine weitere erscheint demzufolge auch im ausgekoppelten Laserstrahl). Der Laserstrahl ist weniger kollimiert als in herkömmlichen hemisphärischen Resonatoren. Diese Tatsache kennt man bereits von den Farbstoff-Ringlasern.

Näherungsweise läßt sich damit der gesamte Resonator in zwei konfokale Resonatoren mit den Spiegelabständen d_1 bzw. d_2 zerlegen. Der Strahldurchmesser auf den Spiegeln 2w (Abfall der Feldamplitude auf 1/e) wird durch den langen Resonator mit aktivem Medium bestimmt. Mit

$$w^2 = \lambda d_1 / \pi \qquad (76)$$

nach Ref. /55/ wird $2w \approx 1{,}7$ mm, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Verluste durch fehlende Strahlanpassung zwischen kleinem und großem Resonator /56/ haben die Tendenz, den Strahldurchmesser und demzufolge auch die Fresnel-Zahl N,

$$N = a^2/d\lambda\,, \tag{77}$$

als Maßzahl für die Beugungsverluste zu verringern. Als begrenzende Öffnung sei hier näherungsweise die Apertur des Plasmarohrs und damit ein Radius $a \simeq 1{,}5$ mm angenommen. Bleibt man in der obigen Näherung und läßt auch weiterhin die Beugungsverluste durch die Vielzahl weiterer optischer Elemente im Strahlengang unberücksichtigt, so findet man für N den Wert:

$$N \simeq 1.$$

Die N-abhängigen Beugungsverluste von Resonatoren lassen sich nach der Kirchhoff-Fresnelschen Beugungstheorie ausrechnen /57/ und graphisch darstellen /55/. Die Abb. 28 zeigen die Beugungsverluste der TEM_{oo} und TEM_{ol} Moden in Abhängigkeit von der Fresnel-Zahl. Parameter sind die g-Faktoren (vgl. S. 63).

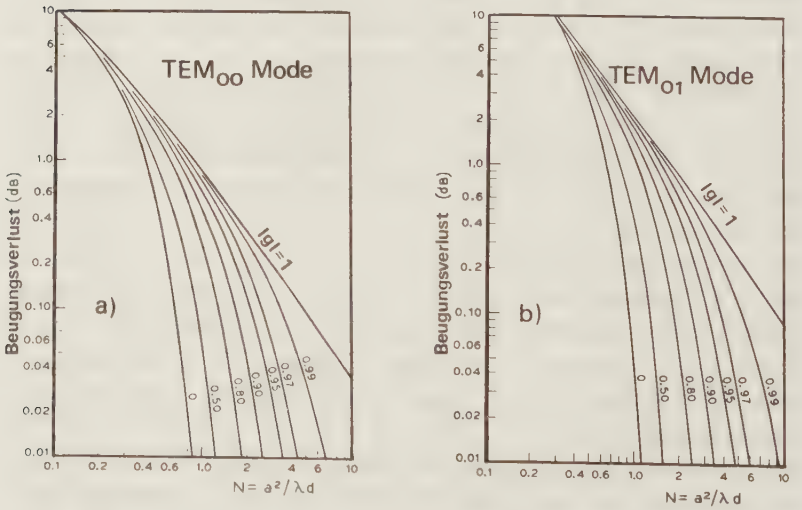


Abb. 28: Beugungsverluste pro Durchgang für einen stabilen Resonator mit zirkularer Apertur, a) TEM_{oo} Mode, b) TEM_{ol} Mode nach Ref. /55/.

Man erkennt im Bereich $0,9 < N < 1$ die Begünstigung der TEM_{oo} Mode beim idealen konfokalen Resonator mit dem g-Faktor, $g = 1-d/2f = 0$ (vgl. Gl.(73) S. 60). Stabiler Betrieb wird jedoch erst bei $|g| > 0$ erreicht. Die Beugungsverluste werden größer und deren relativer Abstand zwischen TEM_{oo} und TEM_{01} kleiner, so daß hier das Anschwingen höherer transversaler Moden leichter möglich ist. Gleichzeitige Emission von TEM_{oo} und TEM_{01} im Laser wird gefördert durch die Tatsache, daß beide Moden verschiedene Zonen im Querschnitt des aktiven Volumens beanspruchen. Im linearen hemisphärischen Resonator läßt sich durch Spiegelabstandsverringerung das aktive Volumen mit der Grundmode ausfüllen. In dem vorliegenden Ringresonator ist der Strahl im Plasmarohr leicht konisch. Das Experiment bestätigt bei hohen Leistungen die gleichzeitige Emission verschiedener Moden in der Weise, daß TEM_{oo} und TEM_{01} gleichzeitig, jedoch getrennt in beiden möglichen Umlaufrichtungen erscheinen. Bei "ungünstiger" Resonatorjustierung und hohem Plasma-Entladungsstrom wird ein schnelles Hin- und Herspringen zwischen TEM_{oo} ↻ bzw. TEM_{01} ↻ und TEM_{oo} ↻ und TEM_{01} ↻ beobachtet.

3.5.6 Laserbetrieb im Ringresonator

3.5.6.1 IC-Leistung im Ringresonator

Zur Bestimmung der IC-Leistung wurde das vorhergehende Verfahren zur Lecklichtmessung (vgl. S. 46) angewendet. Die Transmissionsänderung des Spiegels SP2 durch die leichte Verkippung um 6,3° ist vernachlässigbar, so daß die Eichung mit dem linearen Resonator von S. 46 übernommen werden konnte. Zusätzlich sind hier die beiden Umlaufrichtungen im Lecklicht getrennt meßbar. Tab. 3 zeigt die Meßwerte.

Tab. 3: IC-Leistung im Ringresonator bei 514 nm

Entladungsstrom [A]	Lecklicht [W$\times 10^3$] ohne Etalon	mit Etalon	IC-Leistung [W] ohne Etalon	mit Etalon
20	4,0	1,5	82	31
30	7,8	5,8	160	120
40	11,2	9,5	230	195

Diese Angaben sind Mittelwerte vieler Messungen und gelten für den Strahlumlauf entgegen dem Uhrzeigersinn. In der anderen Strahlrichtung wird im Mittel eine um 17% höhere Leistung registriert. Die gesamte IC-Leistung beträgt damit mehr als das doppelte der angegebenen Meßwerte.

Zunächst ist also eine nochmalige drastische Steigerung der IC-Leistung, (Faktor 6 gegenüber der vorhergehenden Anordnung; vgl. Tab.1) festzustellen. Bei weiterer Erhöhung des Entladungsstroms steigt die IC-Leistung nur noch wenig an.
Nahezu gleiche Laserleistung in beiden Umlaufrichtungen deutet darauf hin, daß auch im Einmodenbetrieb beide Richtungen von verschiedenen Ionen gespeist werden. Die relative Unabhängigkeit beider Laserrichtungen zeigt an, daß in der Tat umlaufende Laserwellen entstehen.
Wie schon erwähnt, wird bei hohen Entladungsströmen ein schnelles alternatives Wechseln von TEM_{oo} und TEM_{01} zwischen beiden Emissionsrichtungen beobachtet. Die verschiedenen Zonen des aktiven Mediums können nicht mehr unabhängig voneinander benutzt werden. Ein völliger Ein-Richtungs-Betrieb wird jedoch nicht erreicht.

3.5.6.2 Die gain-Messungen im Multimodenbetrieb

Ausgehend von gain-Messungen lassen sich unabhängig von der Lecklichtmessung Angaben über die zu erwartende IC-Leistung machen.
Der gain-Koeffizient g ist definiert durch:

$$\frac{dI}{I} = g\,dz\,. \tag{78}$$

Dabei ist dI/I die relative Änderung der Laserintensität I im aktiven Medium auf dem Wegstück dz. Der gain-Koeffizient enthält die Physik des Laserübergangs und ist proportional zur Besetzungsinversion ΔN im aktiven Medium. Mit zunehmender Strahlungsintensität verringern sich ΔN und damit g durch das Anwachsen der stimulierten Emission.
Benutzt man ein einfaches Modell mit einer Besetzungsinversion zwischen zwei dopplerverbreiterten elektronischen Niveaus, so findet man nach Ref. /58/ folgenden Ausdruck für den gain-Koeffizienten:

$$g = g_0\,[(1+I/I_0)^{-1/2}]\,\exp[(1+I/I_0)\,\epsilon^2]\,\{1 - \mathrm{erf}(1+I/I_0)\,\epsilon\} \tag{79}$$

mit $\epsilon = \sqrt{\ln 2}\,\Delta\nu_h/\Delta\nu_D$.

$\Delta\nu_h/\Delta\nu_D$ ist das Verhältnis der Halbwertsbreiten des homogen verbreiterten Laserübergangs, $\Delta\nu_h$, zu dessen Dopplerprofil, $\Delta\nu_D$. g_o ist der gain-Koeffizient bei Strahlungsintensität 0 im aktiven Medium.
Von Vorteil ist, daß die Variablen Pumprate, Einstein-Koeffizienten, Photonendichten durch meßbare Größen ausgedrückt sind.
Für die Grenzfälle, rein homogene Linienverbreiterung ($\epsilon \rightarrow \infty$; Index h) und rein inhomogene Verbreiterung ($\epsilon \rightarrow 0$; Index i) ergibt sich:

$$g_h = g_{ho}\,(1+I/I_o)^{-1}, \tag{80a}$$

$$g_i = g_{io}\,(1+I/I_o)^{-1/2}. \tag{80b}$$

I_o, der sogenannte Sättigungsparameter, ist ein Intensitätsmaß für die Sättigung von g_h auf $g_{ho}/2$ bzw. g_i auf $g_{io}/\sqrt{2}$.

Zur Bestimmung des gain-Koeffizienten wurden das Plasmarohr mit einem zweiten Argonlaser auf der 514 nm-Linie multimode durchstrahlt und die Leistungszunahme in Abhängigkeit vom Entladungsstrom I_1 zwischen 0 und 50 A gemessen (Abb. 29). Die logarithmische Darstellung der Abszisse eliminiert die I_1^4-Abhängigkeit der Laserverstärkung /59/.

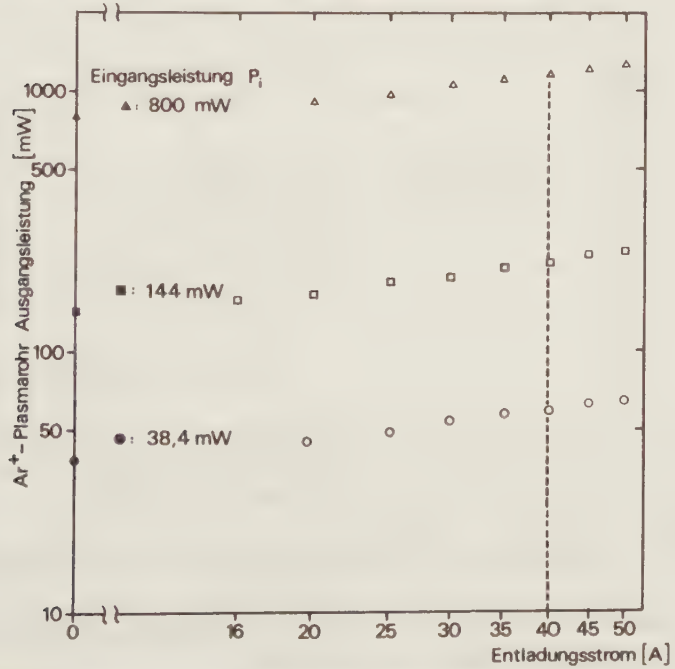


Abb. 29: Laserverstärkung in Abhängigkeit vom Entladungsstrom, Parameter ist die Eingangsleistung P_i

Die Auswertung dieses Diagramms erfolgte durch Integration von (78) mit (80a) und (80b). Bei einem Entladungsstrom von 40 A (gestrichtelte Linie in Abb. 29) erhält man danach folgende Grenzwerte:

$g_{ho}L = 0{,}43$, $I_o = 5{,}1\ W/F_s$ für homogene Verbreiterung

bzw. $g_{io}L = 0{,}43$, $I_o = 2{,}3\ W/F_s$ für inhomogene Verbreiterung.

L ist die Länge des aktiven Mediums, F_s ist die Flächeneinheit des Strahlquerschnitts.

Bei stationären Bedingungen ist die Leistungszunahme genauso groß wie der Verlust pro Durchgang. In Abb. 30 sind die nach (78) mit (80a) bzw. (80b) berechneten IC-Leistungen in Abhängigkeit vom Verlust pro Durchgang aufgetragen. Berücksichtigt ist dabei die Sättigung durch die Laseremission in der entgegengesetzte Richtung.

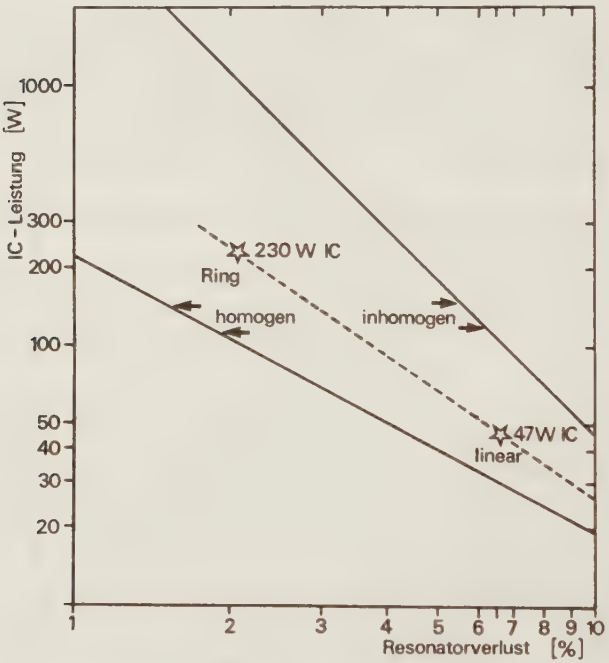


Abb. 30: IC-Laserleistungen in Abhängigkeit vom Verlust pro Durchgang

Die untere Gerade gilt für den Grenzfall rein homogener Linienbreite, die obere für rein inhomogene Verbreiterung.

Die IC-Leistung im linearen Resonator findet man aus der Laser-Ausgangsleistung und der spezifizierten Auskoppelspiegeltransmission zusammen mit zusätzlichen Beugungs- und Streuverlusten.
Bei 40 A wurden 7 W Multimodenleistung bei 514 nm gemessen. Spiegeltransmission und Resonatorverluste ergaben zusammen 13%. In Abb. 30 wurde die Hälfte davon für den einfachen Durchgang durch das aktive Medium eingesetzt.
Die Lage dieses IC-Wertes zwischen den Grenzkurven zeigt an, daß ein Mischzustand zwischen homogener und inhomogener Verbreiterung vorliegt. Nach den Gln. (78) und (79) läßt sich nun aus der gemessenen IC-Leistung der Parameter als Maßzahl des Verhältnisses von homogener zu inhomogener Linienbreite bestimmen. Man findet beste Übereinstimmung bei $\Delta\nu_h/\Delta\nu_D = 0{,}13$ und einem Sättigungsparameter $I_0 = 2{,}8\ W/F_s$. In der Literatur werden $\Delta\nu_D$ mit $8 < \Delta\nu_D < 10$ GHz und $\Delta\nu_h \simeq 1$ GHz angegeben /22/, daraus folgt $\Delta\nu_h/\Delta\nu_D \simeq 0{,}11$.
Die IC-Leistung von 230 W erscheint mit den errechneten Daten bei einem Resonatorverlust von 2%, wenn man annimmt, daß sich das Verhältnis $\Delta\nu_h/\Delta\nu_D$ durch die Sättigungsverbreiterung nur unwesentlich ändert (gestrichelte Linie in Abb. 30).
Erschwert wird die Beschreibung des Sättigungsverhaltens dadurch, daß sowohl die unterschiedliche Sättigung innerhalb des inhomogenen gain-Profils als auch der Einfluß der Laserschwelle berücksichtigt werden müssen.
Mit der vorher beschriebenen Anordnung für die gain-Bestimmung wurden auch die Transmissionsverluste beim Durchgang durch den Ringresonator gemessen. Das Ergebnis von 2 bis 3 % kann jedoch nur als Anhaltspunkt dienen, da ein externer Laserstrahl nur unzureichend dem tatsächlichen Resonatorstrahl angepaßt werden kann.

3.5.6.3 Das Einmodenverhalten

Die Ergebnisse der Leistungsmessungen (vgl. Tab. 1 und 3) zeigen, daß in dem Ringresonator wesentlich höhere Einmodenleistungen erzielt werden als in der linearen Konfiguration. Die Driftbewegung der Argon-Ionen in die Energiemaxima einer stehenden Resonatorwelle ermöglicht auch bei linearen Gas-Ionenlasern bereits eine teilweise Auslöschung des "spatial hole burning" und damit eine Einmodeneffizienz von 30 bis 50 % der Multimodeneffizienz /22/.

Das hier erzielte wesentlich günstigere Ergebnis bei höheren Entladungsströmen und die Tatsache, daß in den verschiedenen Umlaufrichtungen auch verschiedene transverale Moden beobachtet werden, bestätigen die Existenz umlaufender Wellen im Ringresonator. Demzufolge kann praktisch jede Geschwindigkeitsgruppe der Ionen im Dopplerprofil in die gleiche Lasermode hinein emittieren. Nur Beugungs- und Strahlversetzungsverluste des Etalons vermindern die Einmodenleistung.
Im Experiment standen zwei verschiedene 10 GHz-FSR Etalons mit niedriger Finesse zur Verfügung, eine temperaturstabilisierte und temperaturabstimmbare Massivquarzplatte (Etalon A) und ein Luftspaltetalon, dessen Quarzplattenabstand durch mechanischen Druck auf den Abstandsring verändert werden konnte (Etalon B).
Mit Etalon A wurden die höchsten Einmodenleistungen erzielt, jedoch mit häufigem longitudinalen und transversalen Modenwechsel innerhalb eines Zeitraums von 10 Minuten. Für Etalon B wird eine etwas höhere Finesse angegeben. Der Laser war im Einmodenbetrieb stabiler. Für die CARS-Messungen wurde deshalb nur Etalon B benutzt und der größere Leistungsabfall in Kauf genommen.
Der Einsatz von Etalon A zeigt, daß trotz herabgesezter Laserschwelle die Selektionsanforderungen für den Einmodenbetrieb bei Ringkonfiguration und mit der durch die Sättigungsverbreiterung zunehmenden homogenen Linienbreite geringer werden. Einmodenemission stellt sich schon bei ganz leichter Verkippung ein. Vermutlich sind mechanische und elektrische Störungen in Kühlwasserfluß und Plasmaentladung des Lasers für die Modeninstabilität verantwortlich.

3.5.7 Die optische Diode

Die Wirkungsweise optischer Dioden und die Vorteile des Ein-Richtungs-Laserbetriebs sind von kommerziellen Farbstoff-Ringlasern her bekannt /60/. Eine optische Diode im vorliegenden Ionen-Ringlaser würde es erlauben, durch geometrische Änderungen das aktive Medium vollständig mit einer Laserrichtung auszufüllen und damit Leistung, Frequenz- und Modenstabilität weiter zu erhöhen.
Nach Vorversuchen mit optischen Dioden des Spectra Physics Farbstoff-Ringlasers, die nicht das gewünschte Ergebnis brachten, wurden folgende Daten für eine eigene Konstruktion festgelegt:

Faraday-Rotator: SF 2 - Glas, Länge 25 mm,

Polarisationsdrehung im H-Feld von $2{,}9 \times 10^5$ A/m: 9°,

Kompensationsrotator: Quarz .

Die notwendige Feldstärke wurde mit Kobalt-Samarium-Permanentmagneten realisiert, die optischen Flächen waren entspiegelt.
Der Einsatz im Versuch zeigte jedoch, daß zwar eine Laserrichtung unterdrückt werden konnte, die Verluste insgesamt waren jedoch so groß, daß zunächst auf die weitere Benutzung verzichtet wurde.

3.5.8 Asymmetrie der Laserverstärkung

Nach den vorangegangenen Überlegungen läßt sich jetzt eine Begründung für die unterschiedliche Emissionsleistung in den beiden Umlaufrichtungen geben.
Beim Durchgang durch das Plasmarohr wachsen bzw. sinken der Strahlquerschnitt und damit die IC-Intensität. Die Abhängigkeit der Intensität vom Ort z im Plasmarohr ist für kleine Winkel θ durch

$$I(z) = I_i \, (w_o/(w_o + \theta z))^2 \qquad (81)$$

gegeben.
Abb. 31 zeigt ein schematisches Schnittbild des Strahlverlaufs im Plasmarohr.

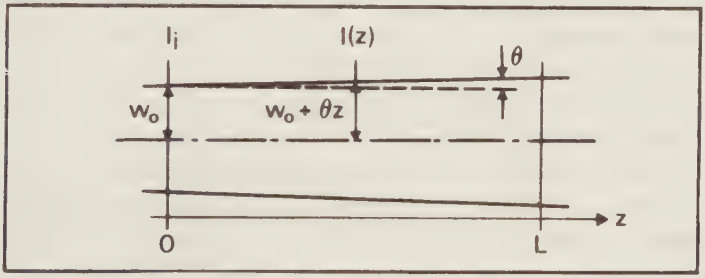


Abb. 31: Längsschnitt durch den Laserstrahl im Plasmarohr

Es ist klar, daß bei einer Querschnittszunahme Strahlintensität und damit Sättigung geringer werden.

Fügt man in die vorhergehenden gain-Berechnungen diese Querschnittsänderung ein, so ergibt sich unter der Annahme gleicher Verluste in beiden Richtungen (keine Beugungsasymmetrie) ein höherer Gleichgewichtswert der IC-Intensität in Richtung des sich öffnenden Strahlkegels. Der errechnete Effekt ist jedoch mehr als eine Größenordnung geringer als der tatsächlich beobachtete. Offensichtlich müssen also noch weitere Parameter, wie z.B. eine querschnittsabhängige Ionendichte im aktiven Medium und die Ionendrift, berücksichtigt werden.

Die unterschiedliche Emissionsleistung in beiden Laserrichtungen und der experimentelle Befund der umlaufenden Laserwellen eröffnet eine interessante Möglichkeit, den Laser ohne zusätzliche optische Diode zur Ein-Richtungsemission zu zwingen. Wenn man mit einer Modenblende dafür sorgt, daß nur noch TEM_{00} anschwingen kann, so sollte die Asymmetrie der Laserverstärkung ausreichen, daß nur die Emission in Richtung des sich öffnenden Strahlkegels sowohl im Multimoden- wie im Einmodenbetrieb überlebt.
Leider ist das in diesem CARS-Experiment beim bestehenden Versuchsaufbau genau die falsche Richtung. Diese Frage sollte jedoch in nächster Zukunft eingehend untersucht werden.

3.6 Die aktive Stabilisierung

Das Grundprinzip der aktiven Stabilisierung ist der Vergleich der Laserfrequenz mit einem Frequenznormal in einem geschlossenen Regelkreis. Zweckmäßig ist es dabei, Frequenz- bzw. Wellenlängenänderungen in Intensitätsänderungen umzusetzen. Verfahren, die hierbei die physikalischen Eigenschaften des Laserübergangs selbst benutzen, wie Zeeman- bzw. Lamb dip-Stabilisierung /61,62,63/, sind im Argonlaser nicht anwendbar.
Zu erwähnen ist jedoch, daß es auch im optischen Bereich bereits Methoden gibt, Laserfrequenzdifferenzen bis in den THz-Bereich direkt zu messen und damit einen Anschluß an die Mikrowellentechnik herzustellen /64/.

An einfachsten ist es, das Frequenznormal direkt mit der Laserstrahlung "abzufragen". Deshalb sind z.B. passive Resonatoren und Atom- oder Molekülabsorptionen als Sollwertgeber geeignet.

In einem Teil des sichtbaren Emissionsbereich der Edelgas-Ionenlaser besitzt das Jodmolekül eine ausgeprägte elektronische Absorptionsstruktur. Die einzelnen Rotations-Schwingungslinien dieses schweren Moleküls sind bei Zimmertemperaturdampfdruck mit nahezu dopplerbegrenzter Enveloppe der Hyperfeinstrukturkomponenten aufgelöst. Die Halbwertsbreiten betragen etwa 800 - 1000 MHz, die Linienpositionen sind zugeordnet und spektral mit einer Genauigkeit von 10^{-8} vermessen worden /65,66,67/. Mit dopplerfreien Meßmethoden ist auch die Hyperfeinstruktur erkennbar /68,69,70/.

Als Vorteil der natürlichen Referenzquellen ist deren relative Unabhängigkeit gegenüber äußeren Einflüssen, wie Temperatur- und Druckschwankungen anzusehen. Bei passiven Resonatoren ist neben mechanischer Festigkeit und Temperaturstabilität auch auf die präzise reproduzierbare Strahlführung zu achten.

Das I_2-Absorptionsspektrum innerhalb des Laserverstärkungsbereichs bei 514 nm ist Abb. 33 (S. 72) (nach Ref. /67/) zu entnehmen.

Man erkennt, daß die Absorptionsflanke der starken [43,0; P(13), P(15)] Doppellinie nicht im Zentrum des Laserübergangs liegt.

Zum Vergleich wurde das I_2-Absorptionsspektrum bei 514 nm mit dem Argon-Ringlaser mit temperaturregelbarem Quarz-Etalon abgetastet und aufgezeichnet (Abb. 32).

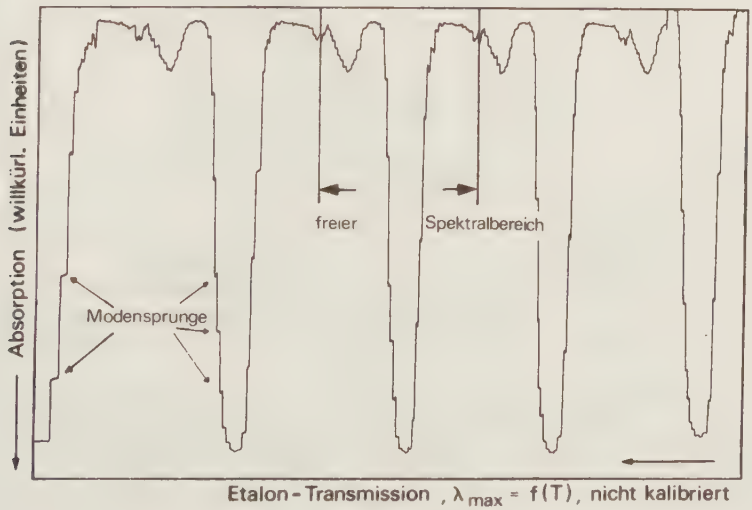


Abb. 32: I_2-Absorptionsspektrum bei Temperaturabstimmung des Einmoden-Etalons im Bereich der 514 nm Laseremission

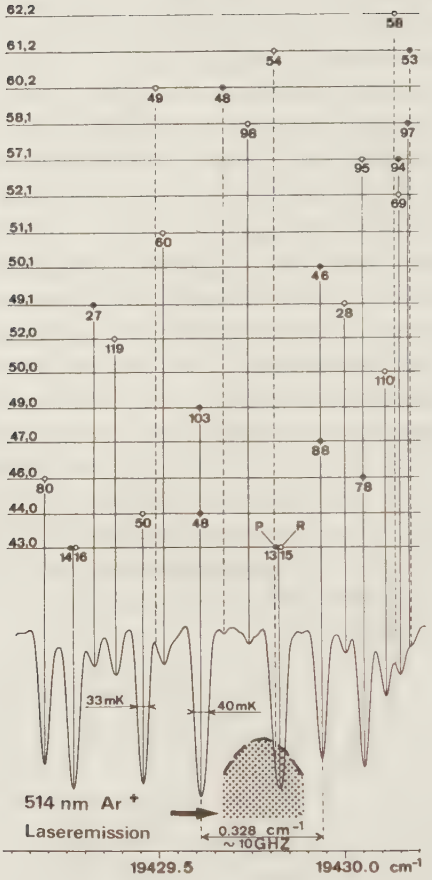


Abb. 33: I_2-Absorption bei 514 nm (mit Zuordnung) nach Ref. /67/, Argonlaser-Emissionsbereich eingezeichnet.
Waagerecht: Quantenzahlen des Schwingungsübergangs [elektronisch angeregter Zustand, Grundzustand].
Senkrecht: Rotationsquantenzahlen des Schwingungsübergangs; • P-Zweig, o R-Zweig.

In der Aufheizzeit des Etalons werden mehrere freie Spektralbereiche durchlaufen. Die gesamte gain-Kurve wird im Transmissionssignal nicht aufgelöst. Die erheblich niedrigere Laserschwelle läßt hier einen Einmodenbetrieb nur zwischen 19 429,7 und 19 429,8 cm^{-1} zu. Der rest-

liche Abstimmbereich besteht aus einer Mischung des Transmissionssignals von zwei emittierten Moden (vgl. Abb.16, S.49). Eine Verzerrung des Spektrums wird weiterhin durch die longitudinalen Modensprünge im Ringlaser (65 MHz) und die Änderung der Laserleistung bei der Abstimmung verursacht.

Zählt man die Modensprünge innerhalb der starken Absorption, so findet man mit ca. 830 MHz eine geringere Halbwertsbreite als bei Ref. /67/ (I_2-Dampfdruckeinstellung in dieser Zelle bei -3°C).

Zur Stabilisierung wurde die Absorptionsflanke zwischen 19 429,77 und 19 429,79 cm^{-1} ausgewählt. Die Stabilisierung an der Flanke erlaubt die Ausregelung in einer Bandbreite zwischen niederfrequentesten Driften und schnellen Störungen bis zur Resonanzgrenze des Systems. Allerdings ergeben sich Schwierigkeiten bei der präzisen Absolutfrequenzbestimmung.

Für die CARS-Spektroskopie im dopplerbegrenzten Bereich ist eine Frequenzstabilität ≤ 1 MHz ausreichend und mit mäßigem Aufwand erreichbar. Das gesamte System ist schematisch in Abb. 34 dargestellt.

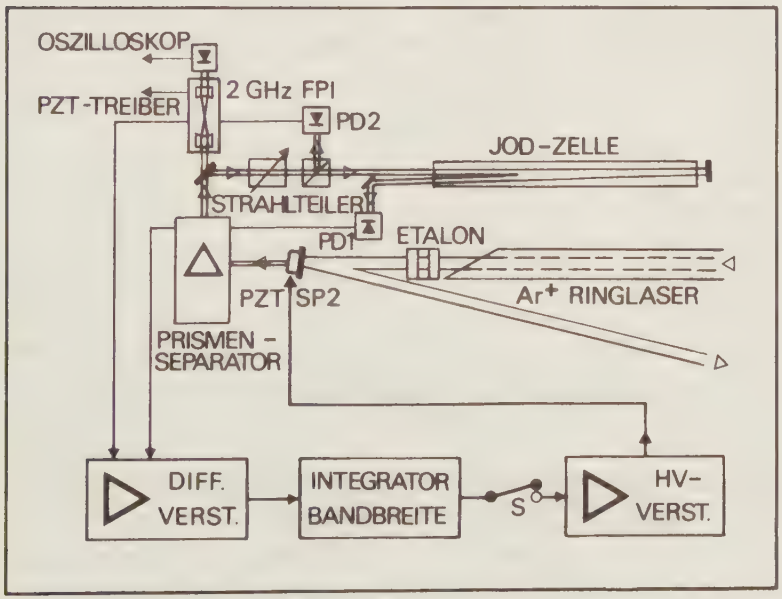


Abb. 34: Aktive Stabilisierung des Argon-Ringlasers (vgl. Text)

Das Lecklicht vom Ringlaser-Endspiegel SP 2 gelangt über ein Prismenfilter und einen variablen Polarisations-Strahlteiler sowohl zur Referenzdiode PD 2 als auch nach Durchtritt durch die Jodzelle in die Signaldiode PD 1. Nach der Laserfrequenzeinstellung auf der Absorptionsflanke mit dem Etalon und der Frequenzüberprüfung mittels eines Wavemeters (vgl. Abschn.3.7) wird durch Drehung des variablen Strahlteilers ein Differenzsignal 0 eingestellt. Durch Einschalten von S wird die Regelschleife zum PZT-Spiegel SP 2 geschlossen. Die Frequenzstabilität kann mit einem 2 GHz-FSR Spektrumanalysator, Spectra Physics, Mod. 470, beobachtet werden.
Die Wirkung der aktiven Stabilisierung verdeutlichen die nachfolgenden Störungs- Frequenzspektren (Abb. 35 und Abb. 36). Zur Aufzeichnung wurde ein elekronischer Spektrumanalysator von Hewlett-Packard, Mod. HP-3528 A verwendet. Dargestellt ist die Fourier-Transformierte der zeitlichen Schwankung des Photodioden-Differenzsignals am Eingang der Verstärkerkette sowohl mit als auch ohne Stabilisierung.

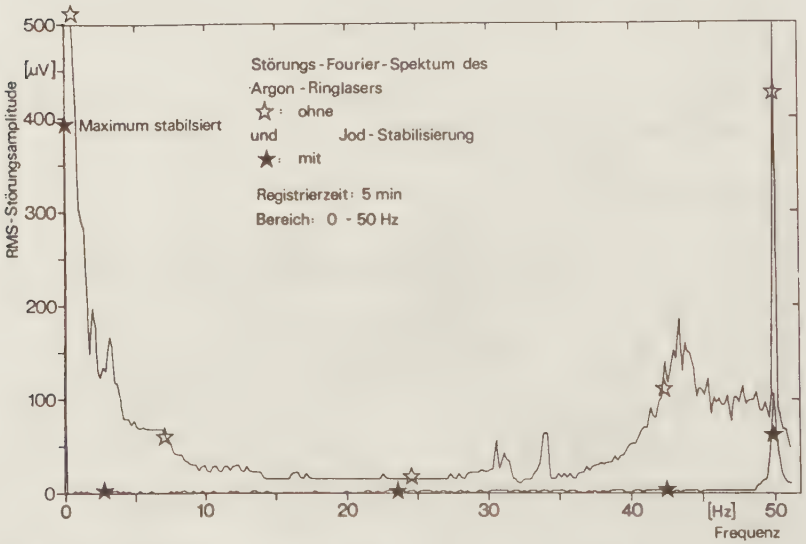


Abb. 35: Frequenz-Störungsspektrum des Argon-Ringlasers mit und ohne aktive Stabilisierung zwischen 0 und 50 Hz (Zeitkonstante 1 s)

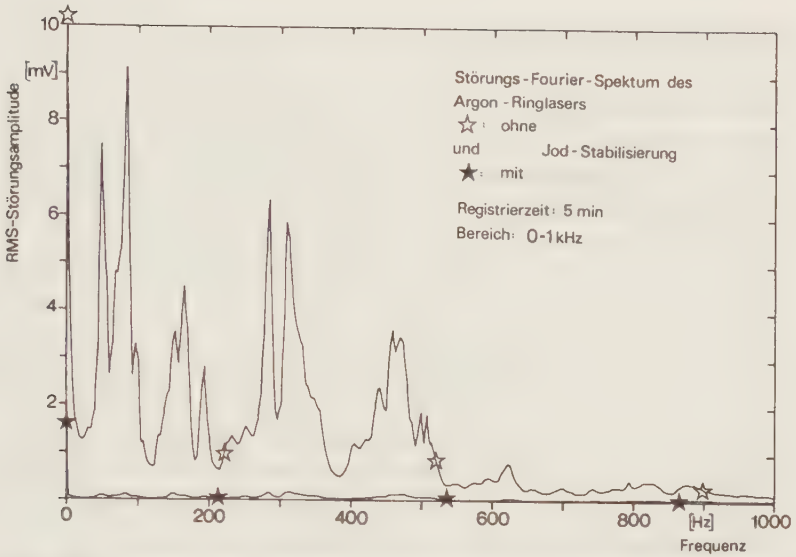


Abb. 36: Frequenz-Störungsspektrum des Argon-Ringlasers mit und ohne aktive Stabilisierung zwischen 0 und 1 kHz (Zeitkonstante 0,1 s)

Im unstabilisierten Zustand erkennt man deutlich die DC-Drift und Störungen in der Plasmaentladung mit Spitzen bei 50 Hz bzw. Grund-, Summen- und Differenzfrequenzen eines unzureichend geglätteten Dreiphasen-Wechselstroms. Die Resonanzgrenze des gesamten Regelkreises liegt bei 6,3 kHz und ist im wesentlichen bedingt durch die Phasenverschiebung im Hochspannungsteil. Für die als Spiegelträger verwendete zylindrische Piezo-Keramik (Siemens) wird eine Resonanzfrequenz von etwa 100 kHz angegeben. Die Frequenzstabilität mit aktiver Stabilisierung kann nur abgeschätzt werden, da adäquate interferometrische Meßmöglichkeiten noch nicht vorhanden sind. Der Spannungshub des Photodioden-Differenzsignals zwischen Maximum und Minimum der Absorptionsflanke (spektrale Breite 830 MHz) bei 150 W IC-Leistung beträgt 3,4 V. Die maximale Spannungsdifferenz im stabilisierten Zustand ist 1,7 mV RMS. Daraus folgt eine Frequenzkonstanz von etwa 415 kHz RMS. Dieser Zustand läßt sich über eine Zeit von etwa einer Stunde aufrecht erhalten. Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß Frequenzänderungen durch unterschiedliches Verhalten der beiden Photodioden nicht ausgeschaltet werden können. Die CARS-Messungen zeigen jedoch, daß eine eventuelle Photodiodendrift unter der bisher erreichten Meßgenauigkeitsgrenze liegt.

3.7 Die Wellenlängenmessung

In der Spektroskopie ist die Angabe von Linienlagen in den energieäquivalenten Einheiten Wellenzahl bzw. Frequenz üblich. Die Wellenzahl der Ramanverschiebung errechnet man aus der Differenz der reziproken Wellenlängen von Argonlaser- und Farbstofflaser. Die Genauigkeit ergibt sich aus der Summe der Fehler beider Wellenzahlbestimmungen.
Zur Verfügung stand ein kleines Michelson-Interferometer (Burleigh-Wavemeter, Mod. WA 20) mit einer Genauigkeit von 7×10^{-7}, weiterhin für eine begrenzte Zeit ein konfokales Fabry-Perot-Interferometer mit 299,35MHz FSR und einer Auflösung von 1,5 MHz zwischen 550 nm und 600 nm. Die absolute Raman-Verschiebung konnte deshalb nur mit der Genauigkeit von 1×10^{-6} bestimmt werden, der relative Abstand der Linien innerhalb einer Raman-Bande jedoch mit 5×10^{-8}, bezogen auf die Absolutwellenzahlen, dabei jedoch abhängig von Linienform und Signal-Rausch-Verhältnis in den einzelnen Spektren.
Eine Verbesserung in der Argonlaser-Positionsbestimmung läßt sich dann erreichen, wenn man, ausgehend von der Wellenzahlangabe für das I_2-Absorptionsmaximum in Ref. /66/, mit einem genauen Fabry-Perot-Interferometer eine Frequenzeichung der gesamten Absorptionslinie vornimmt. Nach Einrasten der aktiven Stabilisierung auf der Absorptionsflanke läßt sich nach vorhergehender Eichung des Transmissionssignals direkt die Frequenzverschiebung zum Absorptionsmaximum angeben.
Im Rahmen einer Diplomarbeit soll die Frequenzbestimmung und Frequenzstabilisierung mit Hilfe der dopplerfreien Polarisationsspektroskopie an den I_2-Hyperfeinstrukturkomponenten als Frequenzstandard erweitert und verfeinert werden.

Der Farbstoff-Ringlaser, Spectra Physics, Mod 380 A, hat auch in stabilisiertem Zustand einen erheblichen Frequenzjitter, was teilweise sogar zu Fehlmessungen im Michelson-Interferometer führt. Bei Abstimmung der Laserfrequenz weist der unterschiedliche Abstand zwischen den mitregistrierten 300 MHz Transmissionspeaks des Fabry-Perot-Interferometers auf starke Nichtlinearitäten innerhalb eines Abstimmvorgangs hin. Im jetzigen Zustand ist eine Verbesserung der Meßgenauigkeit beim Stokes-Laser nicht sinnvoll.

Es sei darauf hingewiesen, daß das Michelson-Interferometer mit den kurzen Meßintervallen von zwei Sekunden ein wertvolles Hilfsmittel für die Einrichtung und Überwachung der Laserfrequenzen darstellt. Der Zeitaufwand für das Einstellen der Farbstoff-Laserfrequenz (vgl. S. 32f) konnte auf einen Bruchteil reduziert werden. Höhere Genauigkeiten in der Frequenzbestimmung sollen hier durch im Bau befindliche 300 MHz Interferometer in Verbindung mit einem stabilisierten He-Ne Laser als Standardreferenz erreicht werden.

3.8 Die CARS-Versuchsanordnung mit Argon-Ringlaser

Abb. 37 (S. 78) zeigt das hier entwickelte CARS-Spektrometer. Das Rechnersystem zur Meßwerterfassung ist seit Dezember 1982 an den Versuch angeschlossen.
Die photoelektrische Registrierung des CARS-Signals erfolgt nach Durchlauf durch einen Jarell Ash-Einfachmonochromator als Bandpaßfilter. Das gesamte Nachweissystem hat eine Effizienz von etwa 2,2%. Diese ergibt sich aus dem Produkt der Verlustfaktoren der optischen Elemente im Signalstrahlengang: Auskoppelspiegel 0,85; Prismenseparator 0,75; Polarisationsdreher 0,92; Fokussierungslinse 0,94; Monochromator (Gitter, Spiegel) 0,2; Photovervielfacher 0,2.

In Abb. 38 und 39 (S. 79) sind die Spektren des ν_1-Q-Zweiges von Methan bei 133 mbar und 20 mbar wiedergegeben. Zu diesem Zeitpunkt konnte noch keine eigene Wellenzahlskala angegeben werden. Die Skalenteilung wurde von dem Methan-Spektrum aus Ref. /10/ abgeleitet. Das Signal bei Atmosphärendruck enthält keine spektrale Information und überschreitet die Belastungsgrenze der Nachweiselektronik bei weitem. Diese Spektren sind mit denen auf S. 34 zu vergleichen.
Damit wurde der von Owyoung in Ref. /10/ vorgelegte Standard sowohl im Hinblick auf Auflösung als auch im Signal-Rausch-Verhältnis erreicht und übertroffen. Die Auswertung und Diskussion dieses Resultats im folgenden Abschnitt zeigt, daß aus diesen Spektren auch ein Beitrag zur Theorie des Methan-Moleküls gewonnen werden konnte.
Eine Abschätzung der Spitzen-Signalleistungen nach den Gln. (42) und (70) mit den Anregungsdaten der verschiedenen bisher durchgeführten Experimente unter Einbeziehung der quadratischen Druckabhängigkeit bestätigt die hohe Argonlaser-IC-Leistung.

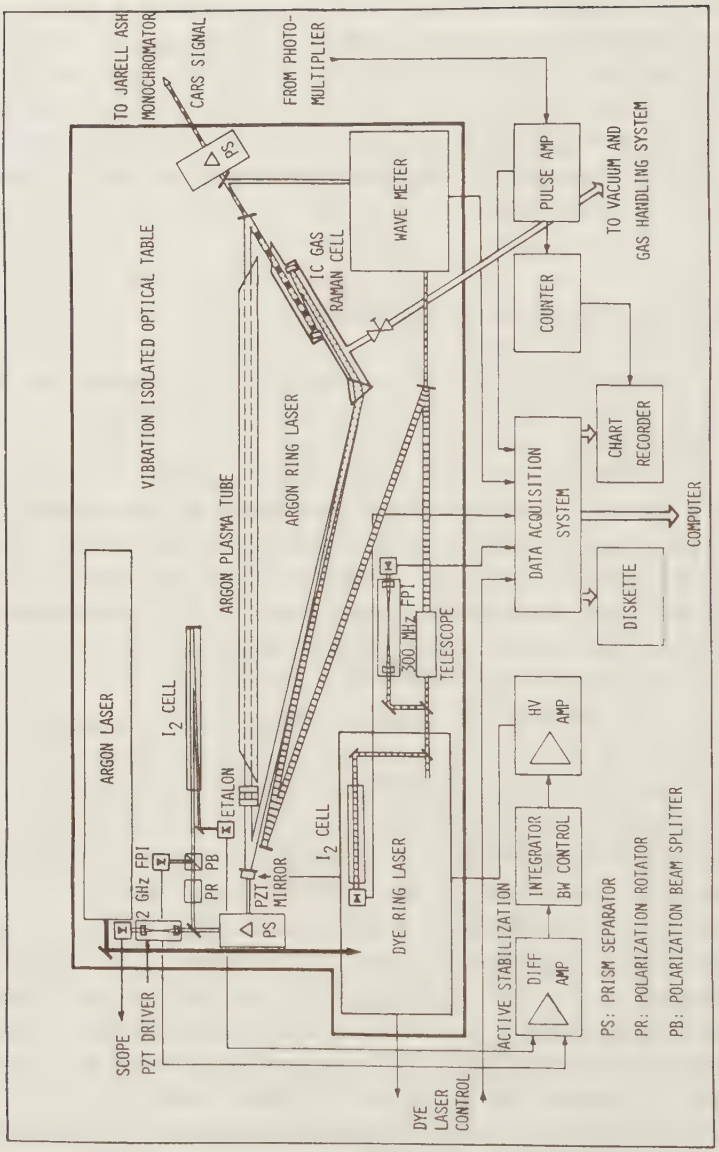


Abb. 37: Die CARS-Versuchsanordnung mit Argon-Ringlaser

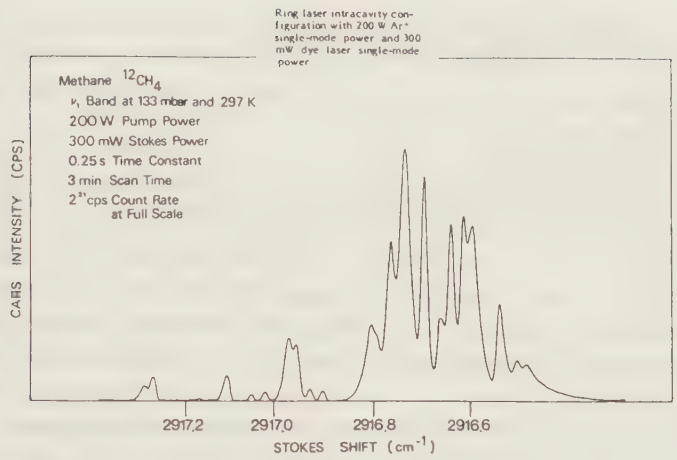


Abb. 38: CARS-Spektrum des ν_1-Q-Zweiges von Methan bei 133 mbar

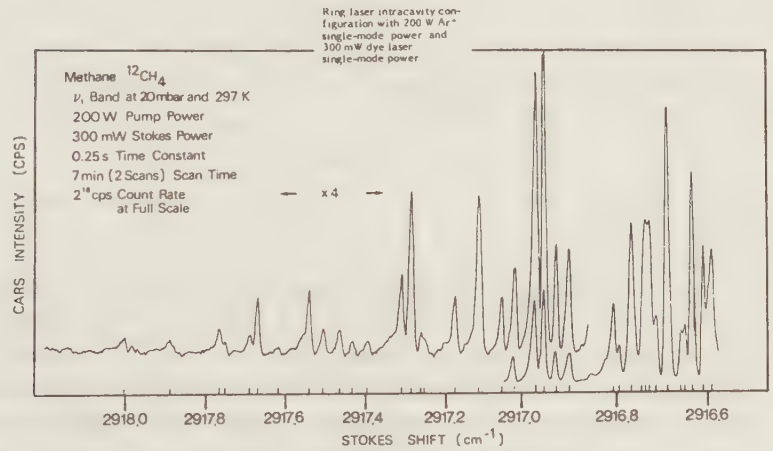


Abb. 39: CARS-Spektrum des ν_1-Q-Zweiges von Methan bei 20 mbar

4. Meßergebnisse, Auswertungen und Diskussion

In diesem Abschnitt werden hochaufgelöste cw-CARS-Spektren und daraus abzuleitende Ergebnisse vorgestellt:

N_2, Q-Zweig: Die Simulation der gemessenen Spektren zur Bestimmung der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten ΔB und ΔD wird diskutiert.

CH_4, ν_1-Q-Zweig: Es werden Frequenz- und Intensitätsanalysen und Simulationen angegeben. Daraus sind neue Erkenntnisse bei der Zuordnung höherer Rotationsübergänge innerhalb der Schwingungsbande abzuleiten.
Weiterhin wird die Druckabhängigkeit des CARS-Signals angegeben.

CH_4, ν_3-Q-Zweig: Die Analyse und Simulation der vorliegenden Spektren zeigen Übereinstimmung mit den aus IR-Messungen dieser Bande gewonnenen Daten.

NH_3, ν_1-Q-Zweig: Hier ist es erstmals gelungen, diese Bande vollständig aufzulösen. Die Zuordnung der Raman-Linien und die Simulation wird in Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe aus Prag durchgeführt.

Weiterhin werden hochaufgelöste Spektren der ν_1-Q-Zweige von Schwefelwasserstoff und Benzol präsentiert.

4.1 Vorbemerkungen

1. In der hochauflösenden Molekülspekroskopie ist es wichtig, genaue Linienpositionen und Peakintensitäten zu ermitteln. Von Vorteil ist es daher, die Teilchenzahldichte soweit wie möglich in den Bereich hinein abzusenken, in dem die Stoßverbreiterung geringer ist als die Dopplerbreite, um Linienüberlappungen, Peakverschiebungen und Liniendeformationen durch Stoßwechselwirkungen der Moleküle im Streuvolumen gering zu halten.
   Hier muß jedoch ein Kompromiß zwischen Auflösung und Signal-Rausch-Verhältnis geschlossen werden. Deshalb wurde in den vorgelegten Spektren die Dopplergrenze nicht ganz erreicht. Es ist jedoch anzumerken, daß die Leistungsgrenzen der Apparatur noch nicht voll ausgeschöpft wurden.

2. Die experimentellen Parameter Frequenz- und Leistungskonstanz des Argonlasers, Stabilität und Einmoden-Abstimmung des Farbstofflasers waren bislang nur über einen Zeitraum von maximal zwei Stunden zu halten, so daß eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses über längere Abstimm- und Integrationszeiten noch nicht möglich war. Der Farbstofflaser war dabei das schwächste Glied im Experiment. Bei der Stabilisierung an einer Resonatormode bleiben Frequenzschwankungen (Modenjitter) bis zu 40 MHz, sowohl bei fester als auch abgestimmter Frequenz. Hinzu kamen häufige Sprünge in den longitudinalen Modenabständen von etwa 250 MHz, die nur schwer im Spektrum zu erkennen und in der Auswertung zu eliminieren waren.
   Die Wellenzahlskalen der Spektren zeigen, daß sich bei der Abstimmung sehr unterschiedliche Frequenzabstände pro Zeitintervall ergaben. Dieser Sachverhalt erschwerte die Auswertung und den Vergleich mit rechnersimulierten Spektren.
   Der Leistungsabfall des Farbstofflasers konnte durch Verbesserung der Mechanik und staubschützende Abdeckung mit Stickstoffspülung auf etwa 2% pro Stunde gesenkt werden.
   Für die Fortführung der Experimente und die Ausschöpfung der Leistungsreserven der gesamten Apparatur ist jedoch ein Ausbau mit aktiver Stabilisierung unbedingt erforderlich.

3. Die vorläufige Grenze der Nachweisempfindlichkeit bildete in den meisten Fällen die noch nicht ganz zu unterdrückende Plasmastrahlung der Argon-Gasentladung. Sie ist als Untergrund in den Spektren zu erkennen. Auf den Einsatz der Modenblende im Laserfokus zur Abblockung der Plasmastrahlung wurde bisher noch der Einfachheit halber verzichtet.

4. Die Dopplerbreite in einem Raman-Streuexperiment ist nach Ref. /71/ gegeben durch:

$$\Delta\nu_D = \frac{c}{2}\sqrt{2(\ln 2)\,\frac{kT}{m}}\,\left[\,4(\nu_1^2 + \nu_1\nu_R)\,\sin^2\frac{\theta}{2} + \nu_R^2\,\right]^{1/2} \qquad (82)$$

   mit $\Delta\nu_D$: volle Breite der Linie bei halber Höhe (FWHM), ν_1: Erregerfrequenz, $\nu_R = \Delta E/h$: Ramanfrequenz und θ: Streuwinkel.
   In Vorwärtsrichtung gilt $\theta = 0$ und damit eine im Vergleich zum spontanen Raman-Streuexperiment in der üblichen 90°-Anordnung verringerte Linienbreite.

5. Die Auswertung und Berechnung der Spektren zeigte, daß die Linienbreiten der Laser im Vergleich zu den Raman-Halbwertsbreiten vernachlässigbar waren. Auch der nichtresonante Untergrund scheint hier noch innerhalb der Genauigkeitsgrenzen von Spektrenerkennung und Simulation zu liegen. Die Übereinstimmung von Messung und Rechnung war bei Annahme von $\chi^{NR} = 0$ befriedigend.
   Die Verwendung von Spiegeln im kolinearen Strahlengang schloß einen zusätzlichen störenden kohärenten Untergrung durch nichtresonante CARS-Streuung in Glas oder Quarz aus.

6. Mit dem Argon-Ringlaser als Festfrequenzlaser und dem durch den kleinen Argonlaser gepumpten Farbstofflaser konnten nur Wellenzahldifferenzen zwischen 2000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} abgetastet werden. Eine Erweiterung zu den interessanten geringeren Ramanverschiebungen bringt erst der Einsatz eines Kryptonlasers als Festfrequenzlaser.

4.2 Stickstoff

4.2.1 Experimentelle Stickstoffspektren

Das Stickstoffmolekül hat kein permanentes Dipolmoment und zeigt somit weder IR- noch Mikrowellenspektren. Deswegen ist das Raman-Spektrum eine wichtige Quelle für die Strukturdaten des elektronischen Grundzustandes.
Am Lehrstuhl Brandmüller wurde 1977 von W. Nitsch ein hochaufgelöstes CARS-Spektrum des Q-Zweiges aufgenommen und analysiert /72/. Die bisher genauesten Strukturdaten wurden jedoch durch die Messungen im spontanen Ramaneffekt von J. Bendtsen 1973 /13/ gewonnen.
Mit dem cw-CARS Spektrometer wurden Q-Zweig Spektren des Stickstoffs in Luft bei 145 mbar und 20 mbar registriert und ausgewertet (Abb. 40 und 41, S. 83). Damit ist zunächst nur ein kleiner Ausschnitt der gesamten Raman-Streuung von Stickstoff dem direkten Vergleich mit Ref. /13/ zugänglich. In Abb. 41 ist der Q-Zweig aus dem Spektrum von Bendtsen zur Demonstration des Auflösungsgewinns mit eingezeichnet. Die S- und O-Zweige konnten mit CARS nicht beobachtet werden. Das ungewöhnliche Intensitätsverhältnis zwischen S-, O- und Q-Zweig bei Bendtsen ist auf die Registrierung mit gekreuzter Polarisation zurückzuführen. Der Q-Zweig ist damit wegen seines kleinen Depolarisationsgrades stark geschwächt, außerdem wirkt sich die Nichtlinearität der Schwärzungskurve der Photoplatte aus.

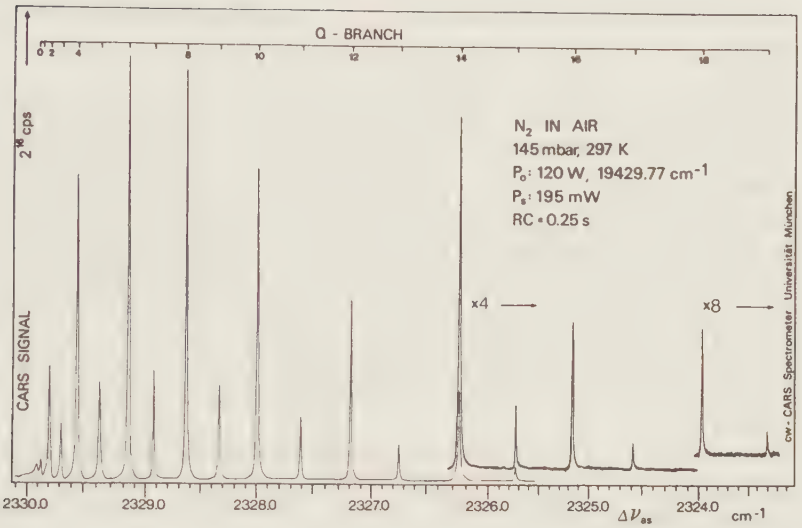


Abb. 40: CARS-Spektrum des Q-Zweiges von Stickstoff in Luft bei 145 mbar

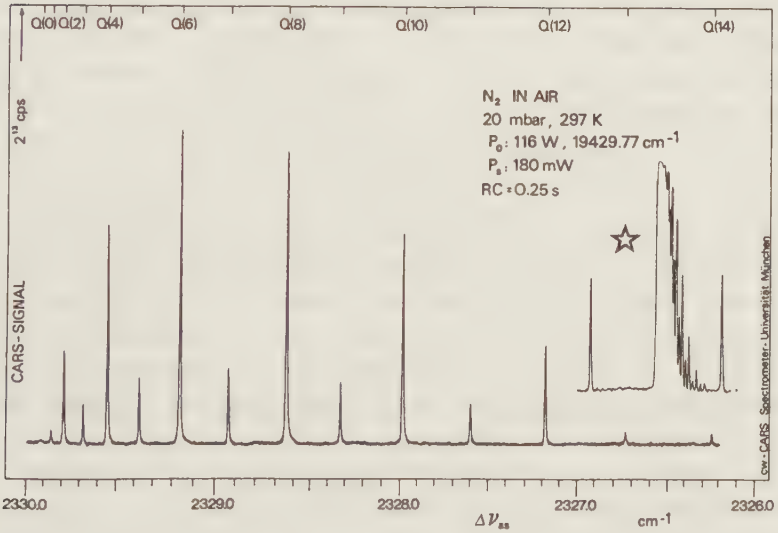


Abb. 41: CARS-Spektrum des Q-Zweiges von Stickstoff in Luft bei 20 mbar mit Q-Zweig bei Atmosphärendruck nach Ref. /13/☆

Die alternierenden Intensitäten folgen aus den Gewichtsfaktoren der Kernspinstatistik, 6 für gerade und 3 für ungerade J-Werte. Zu sehen ist wegen der quadratischen Abhängigkeit des CARS-Signals vom Streuquerschnitt ein Intensitätsverhältnis von 4 : 1.

Die Betrachtung der Spektren offenbart ein Darstellungsproblem der hochauflösenden Spektroskopie. Obwohl der spektrale Ausschnitt nur 0,25% der Ramanverschiebung von 2330 cm^{-1} umfaßt, ist bei dieser Übersichtsdarstellung das Linienprofil der Ramanübergänge kaum noch zu erkennen. Bei Ausschnittsvergrößerungen ist hingegen die Gesamtstruktur der Bande nicht mehr darstellbar. Auf die Wiedergabe eines rechnergezeichneten Spektrums wurde deshalb verzichtet.

4.2.2. Die Simulation des 145 mbar Stickstoffspektrums

Die Quantentheorie liefert für ein zweiatomiges Molekül einen einfachen Ausdruck für die Frequenzen der Rotationsübergänge innerhalb des Q-Zweiges. In Wellenzahlen:

$$\nu_J(Q) = \nu_0 + B_1J(J+1) - B_0J(J+1) - D_1J^2(J+1)^2 + D_0J^2(J+1)^2 \qquad (83)$$

mit ν_0: Wellenzahl des reinen Schwingungsübergangs (J=0), B_0, B_1 bzw. D_0, D_1: Rotationskonstanten bzw. Zentrifugal-Dehnungskonstanten im Schwingungs- Grundzustand (Index o) und im schwingungsangeregten Zustand (Index 1).

Zur Beschreibung der relativen Intensität in der Ramanbande ist $\chi^{(3)}$ mit dem Gewichtsfaktor

$$g_J = K_J(2J+1)\exp -[B_0J(J+1)\,hc/kT_R] \qquad (84)$$

zu multiplizieren.

K_J ist der Faktor der Kernspinentartung, (2J+1) steht für die Entartung eines J-Niveaus bezüglich der magnetischen Quantenzahl, der Exponentialfaktor beschreibt die Rotationstemperatur-abhängige Besetzung der Grundzustandsniveaus im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur im Laserfokus. Man kann zeigen, daß der differentielle Raman-Streuquerschnitt nur wenig von J abhängt und in guter Näherung als unabhängig von der Rotationsquantenzahl betrachtet werden kann /73/. Gemäß den Gln. (22) und (34) ergibt sich nun für die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$:

$$\chi^{(3)} = \frac{32\pi^2\varepsilon_0c^4}{3\hbar\omega_s^4}\,\Delta N\,\frac{d\sigma}{d\Omega}\sum_J \frac{g_J}{\omega_J(Q) - \omega_1 + \omega_s - i\Gamma_J}. \qquad (85)$$

ΔN ist die Besetzungszahldifferenz zwischen Grund- und angeregtem Schwingungszustand.

Zur Abschätzung der Zahl der angeregten N_2-Moleküle im Streuvolumen und damit zur Besetzungzahldifferenz ΔN lassen sich die Überlegungen zum Energieaustausch (vgl. Abschnitt 2.4) und die Berechnung des N_2-CARS-Signals von S. 19 ff heranziehen.
In einem Fokusvolumen von 2×10^{-5} cm^3 sind im Mittel bei 16 mbar etwa $5{,}3 \times 10^{11}$ N_2-Moleküle im stärksten besetzten Rotations-Grundzustand J=8. Anti-Stokes Photonen werden bei den dort angegebenen Leistungen (P_1=120 W, P_s=180 mW) von 10^6 Molekülen/s emittiert. Die mittlere Verweilzeit aufgrund der thermischen Molekülbewegung ist jedoch nur etwa 10^{-7} s. Das gesamte Gasvolumen ist so groß, daß auch bei geringer Relaxationsrate die stimulierte Besetzung des schwingungsangeregten Zustands vernachlässigt werden kann.

Die temperatur- und frequenzabhängige relative Besetzung eines Schwingungs- Rotationsniveaus, $\rho(\nu, T)$ ist für ein zweiatomiges Molekül näherungweise gegeben durch:

$$\rho(\nu, T) = \exp(-1{,}44\ \nu/T) \qquad (86)$$

(ν in cm^{-1} und T in K).
Mit ν_Q = 2330 cm^{-1} und T = 300 K folgt $\rho(2330,300)$ = 0,0015, also auch hier keine relevante Besetzung des schwingungsangeregten Niveaus.
Die Bestimmungsgrößen aus den N_2-Spektren sind die Differenzen der Rotationskonstanten und der Zentrifugal-Dehnungskonstanten, $B_1-B_0 = \Delta B$ und $D_1-D_0 = \Delta D$. Aus den relativen Intensitäten der Linien kann nach (84) bei bekanntem B_0 die Temperatur ermittelt werden.

Die Berechnung wurde mit einem CARS-Programm von H. Finsterhölzl /99/ durchgeführt. Die Ergebnisse von zwei verschiedenen Simulationen mit den Eingangsdaten:

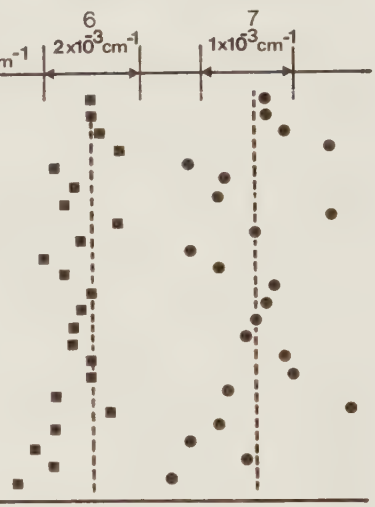
1. $\Delta B = -0{,}01738512$ cm^{-1}, $\Delta D = 0$, $B_0 = 1{,}989707$ cm^{-1} (aus Ref./13/), Fokustemperatur T = 312 K, freier Spektralbereich des Interferometers 0,0099895 cm^{-1}, mittlere Halbwertsbreite der CARS-Linien bei 145 mbar 0,014 cm^{-1}.

2. $\Delta B = -0{,}01738356$ cm^{-1}, $\Delta D = -3{,}98 \times 10^{-9}$ cm^{-1}, $B_0 = 1{,}989707$ cm^{-1}, Fokustemperatur T = 312 K, freier Spektralbereich des Interferometers 0,0099890 cm^{-1}, mittlere Halbwertsbreite der CARS-Linien bei 145 mbar 0,014 cm^{-1}.

sind in den Tabellen 4 und 5 (S. 86) zusammengefaßt.

Tab. 3: CARS-Simulation von N_2 (mit $\Delta D = 0$)
(Erläuterungen auf S. 87)

J	1 FSR	2 cm^{-1}	3 G	4 $x10^5$	5 $x10^4$ cm^{-1}
0	0,0000	0,0000	1,0	11	0
1	-,0380	-,0348	,8	12	0
2	-,1090	-,1041	1,0	34	2
3	-,2130	-,2080	,8	76	6
4	-,3545	-,3485	1,0	-70	- 8
5	-,5280	-,5219	1,0	-26	- 4
6	-,7370	-,7307	1,0	-41	- 6
7	-,9800	-,9729	1,0	75	6
8	-1,2590	-1,2518	1,0	2	- 2
9	-1,5730	-1,5655	1,0	-70	- 9
10	-1,9210	-1,9129	1,0	-42	- 6
11	-2,3035	-2,2948	1,0	18	- 1
12	-2,7210	-2,7121	1,0	8	- 2
13	-3,1740	-3,1642	1,0	- 1	- 3
14	-3,6610	-3,6511	1,0	- 9	- 4
15	-4,1830	-4,1722	1,0	34	0
16	-4,7420	-4,7285	1,0	38	0
17	-5,3350	-5,3202	1,0	-28	- 7
18	-5,9600	-5,9448	1,0	97	5
19	-6,6235	-6,6068	1,0	-36	- 9
20	-7,3195	-7,3025	0,8	-69	-13
21	-8,0510	-8,0321	0,4	-11	- 7
22	-8,8170	-8,7979	0,2	-92	-16



Tab. 4: CARS-Simulation von N_2 (mit $\Delta D = -3,98x10^{-9}$ cm^{-1})
(Erläuterungen auf S. 87)

J	1 FSR	2 cm^{-1}	3 G	4 $x10^5$	5 $x10^4 cm^{-1}$
0	0,0000	0,0000	1,0	9	0
1	-,0380	-,0347	,8	20	1
2	-,1090	-,1040	1,0	41	3
3	-,2130	-,2079	,8	83	7
4	-,3545	-,3484	1,0	-65	- 7
5	-,5280	-,5218	1,0	-22	3
6	-,7370	-,7306	1,0	-38	- 5
7	-,9800	-,9728	1,0	76	7
8	-1,2590	-1,2517	1,0	1	- 1
9	-1,5730	-1,5654	1,0	-73	- 8
10	-1,9210	-1,9128	1,0	-46	- 5
11	-2,3035	-2,2947	1,0	12	0
12	-2,7210	-2,7120	1,0	1	- 1
13	-3,1740	-3,1641	1,0	- 8	- 2
14	-3,6610	-3,6510	1,0	-16	- 3
15	-4,1830	-4,1721	1,0	27	1
16	-4,7420	-4,7284	1,0	33	1
17	-5,3350	-5,3201	1,0	-30	- 6
18	-5,9600	-5,9447	1,0	99	6
19	-6,6235	-6,6067	1,0	-30	- 8
20	-7,3195	-7,3024	0,8	-56	-12
21	-8,0510	-8,0320	0,4	10	- 6
22	-8,8170	-8,7978	0,2	-61	-15

Spalte 1 enthält die mit dem 300 MHz-FPI gemessenen Wellenzahlverschiebungen zur Linie mit J=0 in Einheiten des 10-fachen freien Spektralbereichs; in
Spalte 2 erscheinen die Meßwerte in cm^{-1} mit einer Korrektur der Peakverschiebungen, die von CARS-Interferenzen verursacht werden;
Spalte 3 gibt die Gewichtung der Meßwerte an und ist ein Maß für die Peakerkennung und Wellenzahlverschiebung;
Spalte 4 zeigt die Differenz zwischen experimentellen und gerechneten Werten in cm^{-1} bei Verwendung der Simulationswerte von ΔB bzw. ΔB und ΔD;
Spalte 5 zeigt die Differenz zwischen den eigenen experimentellen Werten und der Rechnung mit ΔB aus Ref. /13/;
die Spalten 6 und 7 geben die Abweichungen der Meßwerte von den Simulationswerten mit ΔB von Ref. /13/ und ΔB, bzw. ΔD aus dem eigenen Experiment graphisch wieder (Loomis-Wood-Diagramm).

Der entscheidende Punkt für die Angabe der Meßgenauigkeit von ΔB ist die Standardabweichung von $\pm$ 0,015% bei der Bestimmung des freien Spektralbereichs des Fabry-Perot-Interferometers.
Das eigenen Resultat für ΔB ist nachfolgend mit Ref. /13/ verglichen.

	Aus Analyse der CARS-Messung des Q-Zweigs	$\Delta B = -0{,}017385 \pm 3{,}5\ cm^{-1}$
$^{14}N_2$		
	Aus Analyse der spontanen Raman-Streuung nach Ref. /13/.	$\Delta B = -0{,}017384 \pm 3\ cm^{-1}$

Die Meßwertstreuung selbst beträgt nur 0,002% und erlaubt damit prinzipiell eine um eine Größenordnung genauere Bestimmung von ΔB. Sie kann jedoch bei der bisher erreichten Genauigkeit in der Interferometer-Peakbestimmung nicht ausgenutzt werden.
Die Differenz der Zentrifugal-Dehnungskonstanten ΔD läßt sich nach G. Herzberg (Ref. /74/) zu $-8 \times 10^{-9}\ cm^{-1}$ abschätzen. Die eigene Simulation ergibt einen in der Größenordnung richtigen Wert:

$$\Delta D = -(4 \pm 4) \times 10^{-9}\ cm^{-1}.$$

Die Änderung von ΔB bei Benutzung von ΔD und der große Fehler in ΔD zeigen jedoch, daß die Meßgenauigkeit und der bisher erfaßte Bereich des Q-Zweiges für eine gesicherte Bestimmung noch nicht ausreichen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen:
Durch die eigenen CARS-Messungen am Q-Zweig von Stickstoff konnte mit einer völlig unabhängigen Methode der Molekülparameter ΔB überprüft werden. Das Ergebnis der Messung im spontanen Raman-Effekt von J. Bendtsen wurde bestätigt. Die um eine Größenordnung höhere Meßgenauigkeit ließe prinzipiell eine Verbesserung des ΔB-Wertes bzw. eine Vermessung des ΔD-Wertes zu, jedoch konnte dies durch Mängel in der Interferometerkalibrierung noch nicht ausgenutzt werden.
Das vorliegende Ergebnis wurde nur aus der Analyse des Q-Zweiges und damit aus einem wesentlich kleineren Ausschnitt des bei Ref. /13/ analysierten Spektrums (S-, O- und Q-Zweig) gewonnen.
Für die Registrierung eines CARS-Spektrums war nur ein Bruchteil der für hochauflösende Spektroskopie mit spontaner Raman-Streuung notwendigen Zeit aufzuwenden (1h zu 20h in Ref. /13/).
Das vorliegende Ergebnis ermutigt zu einer umfassenden Analyse des Stickstoffs und seiner Isotope bis an die Grenzen der Born-Oppenheimer-Näherung /75/.

4.3 Methan

4.3.1 Der ν_1-Q-Zweig

Der Q-Zweig der totalsymmetrischen C-H Streckschwingung des Methanmoleküls ist bereits von vielen Autoren mit nichtlinearen Raman-Techniken untersucht worden /9,10,43,76,77,78,79,80/. Die Leistungsfähigkeit des hier entwickelten cw-CARS-Spektrometers im Vergleich zu diesen Arbeiten zeigen bereits die auf S. 79 wiedergegebenen Methanspektren.

Methan und verwandte tetraedrische Moleküle werden seit Jahren sowohl experimentell als auch theoretisch von zwei Arbeitsgruppen in Frankreich erforscht. Im Infrarot (IR-Fourier-Spektroskopie) durch G. Poussigue, E. Pascaud und G. Guelachvili an der Universität Paris-Orsay, im Infrarot und vornehmlich mit Raman-Spektroskopie (linear und nichtlinear) durch J. Moret-Bailly, H. Berger, J.C. Hilico, J.P. Champion, J.P. Boquillon und G. Pierre and der Universität Dijon.
Die Zusammenarbeit mit diesen Gruppen legte den Gedanken nahe, die

vorliegenden Methanspektren zu berechnen, um so die Konsistenz der Molekülparameter aus zwei vor kurzem vorgelegten simultanen Analysen der "Pentade" (ν_1, ν_3, $2\nu_2$, $\nu_2+\nu_4$, $2\nu_4$) zwischen 2250 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} /81,82/ zu überprüfen.

Der Analyse von Poussigue et al. /81/, Modell A, liegen 1919 zugeordnete Energieniveaus bis zu Rotationsquantenzahlen J=18 zugrunde. Davon wurden 36 (bis J=10) aus dem stimulierten Raman-Spektrum von Owyoung et al. /10/ entnommen, die meisten anderen kommen aus einer IR-Fourier-Spektralanalyse der Orsay-Gruppe /83/.

Modell A folgt aus einer Entwicklung des Hamilton-Operators bis zur dritten Ordnung mit 85 Parametern, die zur Beschreibung der Energieniveaus angepaßt werden. Mit weiteren 5 Dipolparametern konnte das IR-Spektrum ausgezeichnet mit Standardabweichungen kleiner als 0,022 cm^{-1} reproduziert werden /84/.

In der Analyse von Lolck und Robiette /82/, Modell B, wurden 80 Anregungsparameter benutzt, die Berechnung erstreckt sich auf Energieniveaus bis J=12.

Eine Übereinstimmung mit den Raman-Spektren im ν_1-Bereich war bisher in beiden Fällen noch nicht durch Rechnungen überprüft worden.

Die Berechnung der eigenen CARS-Spektren und aller zur Auswertung herangezogenen CARS-, SRGS- und IRS-Methanspektren erfolgte in Anlehnung an ein Programm von H. Finsterhölzl /99/ auf einem HP 1000 Laborrechner mit Zeichnereinheit in Dijon durch B. Lavorel und G. Rousel. Das überraschende Ergebnis war, daß weder mit den Eingangsdaten von Modell A, noch von Modell B, noch mit den ursprünglich in der Arbeit von Owyoung et al. /10/ angegebenen berechneten Frequenzen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt werden konnte. Nicht nur im eigenen CARS-Spektrum, sondern auch in den SRGS- und IRS-Spektren (/10,79/ und /77,80/) zeigte die Simulation Abweichungen, besonders in der Region der stärksten Linie bei 2916,70 cm^{-1}. Zur Verdeutlichung der Energieniveaus wurde in Abb. 44 ein Strichspektrum der Ramanübergänge nach beiden Modellen, getrennt nach verschiedenen J-Werten, gezeichnet.

Der wesentliche Punkt ist nun, daß das Intensitätsprofil des CARS-Spektrums, bedingt durch die Interferenzen in den Realteilen von $\chi^{(3)}$, sehr empfindlich auf leichte Linienverschiebungen reagiert. Umgekehrt kann deshalb durch eine sukzessive Synthese des CARS-Spektrums aus den einzelnen beitragenden Übergängen auf die spektrale Po-

sition maskierter Linien geschlossen werden. Das Signal bei 2916,70 cm^{-1} entsteht hauptsächlich aus zwei nahezu zusammenfallenden Raman-Übergängen, 4 F_2^o und 5 F_1^o, jedoch reicht ihre relative Linienstärke zur Entstehung des dort beobachteten CARS-Signals nicht aus. Um mehr Intensität zu bekommen, wurden die Übergänge J=6 bis J=11 empirisch auf etwa die arithmetische Mitte zwischen den Übergangswerten aus Modell A und Modell B verschoben. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 44 (S. 91) und Tab. 5 (S. 92) dargestellt.

Abb. 43 (S. 91) zeigt das simulierte CARS-Spektrum aus Abb. 42 und separat die Betragsquadrate von Real- und Imaginärteil. Durch den Imaginärteil allein wird das Profil eines SRGS- oder IRS-Spektrums erzeugt. Die neuen Energieeigenwerte führten nicht nur bei den eigenen CARS-Spektren, sondern auch bei den vorliegenden SRGS- und IRS-Spektren zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese zunächst empirisch gefundenen Energieänderungen mit kleinen Korrekturen der Molekülkonstanten erklärbar sind. Die neu positionierten Linien sind weder im Infrarot noch im Raman-Effekt gut zu beobachten. Erst ab J=9 wird die bisherige Fehlergrenze von 0,0022 cm^{-1} zwischen Theorie und Experiment überschritten. Es sollte auch nicht vergessen werden, daß von den bisher für die Rechnung von Modell A benutzten 1919 Energieniveaus nur 10 eine leichte Änderung erfahren haben.

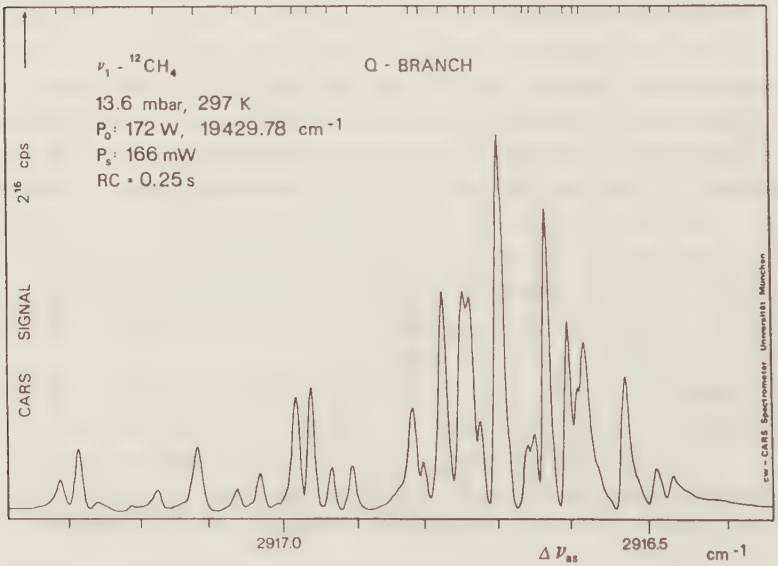


Abb. 42: CARS-Spektrum von Methan bei 13,6 mbar

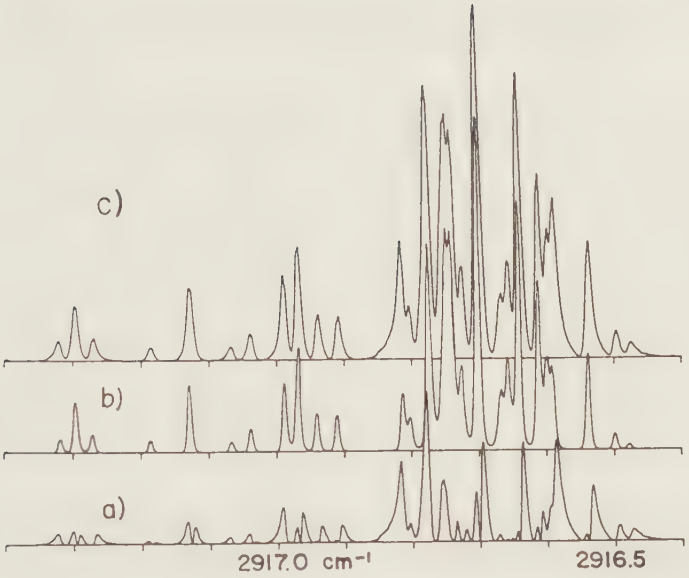


Abb. 43: CARS-Simulationen des Methanspektrums nach Ref. /86/, a) $|\mathrm{Re}\,\chi^{(3)}|^2$, b) $|\mathrm{Im}\,\chi^{(3)}|^2$, c) CARS-Spektrum

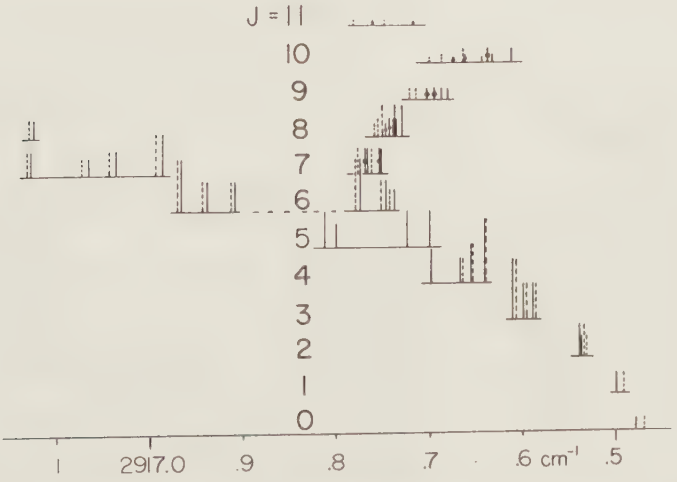


Abb. 44: Strichspektrum der Raman-Übergänge und Intensitäten innerhalb des ν_1-Q-Zweigs von Methan: —— berechnet in Ref. /82/, --- berechnet nach Ref./81/, -●- empirische Anpassung nach Ref./86/

Tab. 5: Wellenzahlen der Raman-Übergänge im ν_1-Q-Zweig von Methan. Der obere Index ist die Laufnummer des Ausgangszustands in der Notation von Moret-Bailly /87/.

Ref.:		/82/	/81/	/86/
J		2916, ... cm^{-1}		
10	A_2^0	,6113	,6644	,640 ± 5
10	F_2^2	,6332	,6886	,663 ± 5
10	E^1	,6444	,7012	,675 ± 5
9	F_2^0	,6813	,7148	,696 ± 2
9	F_1^0	,6879	,7226	,704 ± 2
8	A_1^0	,7304	,7508	,738 ± 2
8	F_1^1	,7367	,7565	,744 ± 3
8	E^1	,7399	,7594	,748 ± 3

Ref.:		/82/	/81/	/86/
J		2916, ... cm^{-1}		
7	F_1^0	,7519	,7629	,755 ± 2
7	F_2^0	,7674	,7782	,770 ± 3
6	E^0	,7385	,7438	,739 ± 3
6	F_2^1	,7482	,7534	,748 ± 3
6	A_2^0	,7747	,7802	,775 ± 3

4.3.2 Die Druckabhängigkeit des CARS-Signals im ν_1-Q-Zweig von Methan

Bei bekannter Druckabhängigkeit des CARS-Signals kann man die Teilchenzahl bzw. Konzentration der interessierenden Gas-Spezies berechnen. CARS ist hier eine sehr attraktive berührungslose, räumlich und auch zeitlich hochauflösende Meßmethode besonders in solchen Systemen, in denen Fluoreszenz und/oder thermische Strahlung andere optische Meßverfahren ausschließen.

In erster Näherung wird die gesamte CARS-Intensität durch die Integration von Gl. (30) aus Abschnitt 2.2 über das Frequenzintervall der Raman-Bande beschrieben. Bei vernachlässigbaren Laserlinienbreiten und sehr großer Kohärenzlänge ist die Integration nur über das Betragsquadrat von $\chi^{(3)}$ zu erstrecken.
Bei Vernachlässigung der nichtresonanten Anteile bleibt nach Ausführung der Integration (vgl. Ref. /88/):

$$I = K \cdot P^2 \cdot F(T) \; / \; \Gamma_{eff} \tag{87}$$

mit

$$\Gamma_{eff} = \Gamma \cdot [1 + \frac{1}{F(T)} \sum_{i \neq i'} \sum \frac{\Gamma \cdot G_{ii'}(T)}{(\omega_i - \omega_{i'})^2 + 4\,\Gamma^2}]^{-1}. \tag{88}$$

K ist eine Konstante, P der Gasdruck, F(T) und $G_{ii'}(T)$ sind Faktoren, die die thermische Besetzung der Energieniveaus des Ausgangszustands enthalten.

Der Ausdruck für die effektive Linienbreite Γ_{eff} ist ein Maß für die Interferenz zwischen den resonanten Raman-Übergängen. Bei isolierten Linien, $(\omega_i - \omega_{i'}) \ll \Gamma$, erreicht Γ_{eff} den Wert Γ. Demzufolge bleibt nur bei isolierten und rein dopplerverbreiterten Linien die streng quadratische Abhängigkeit vom Druck erhalten.

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit von Γ_{eff} sei im einfachsten Fall von folgendem allgemeinen Zusammenhang zwischen Intensität und Druck ausgegangen:

$$I = A\, P^B. \tag{89}$$

Durch Vergleich mit (87) findet man:

$$\Gamma_{eff} = K\, F(T)\, P^{2-B} / A. \tag{90}$$

Hier interessiert die Abweichung von dem quadratischen Zusammenhang in der CARS-Intensitätsformel. Deshalb wird ein temperaturabhängiger Druckverbreiterungsparameter /88/ $\xi(T) = 2-B$ eingeführt. Damit wird aus (87):

$$I = A\, P^{-\xi(T)}\, P^2. \tag{91}$$

Man erkennt, daß bei $\xi = 0$ keine druckabhängige Linienverbreiterung erfolgt. Bei $\xi = 1$ wachsen effektive Linienbreite und integrierte CARS-Intensität proportional zum Druck. Es ist zu beachten, daß bei einer genauen Teilchenzahlanalyse die Temperaturabhängigkeit von ξ ermittelt werden muß. $\xi(T)$ ist eine Meßgröße, die aus dem Experiment bestimmt werden kann. In Abb. 45 (S. 94) sind sowohl integrierte Intensität (Planimeterwerte) als auch Peakintensität in Abhängigkeit vom Druck nach den eigenen Messungen an Methan doppelt logarithmisch aufgetragen.

Für $\xi(297\ K)$ wurde im Rahmen der Fehlerbreite ein Wert von $\xi \simeq 0$ und damit eine quadratische Druckabhängigkeit gefunden. Diese Aussage steht im Gegensatz zu Ref. /88/ mit $\xi(300\ K) = 0{,}18$ für reines Methan. Dazu ist anzumerken, daß die Planimetrierung bei den Nichtlinearitäten in der Farbstofflaser-Frequenzabstimmung (vgl. S. 76 und 81) nicht sehr zuverlässige Werte liefert. Die Diskrepanz beider Ergebnisse ist dadurch jedoch nicht behebbar. Eine Überprüfung dieses Sachverhaltes kann durch eine direkte Berechnung von Γ_{eff} bei bekannter Frequenzlage der Raman-Übergänge erfolgen.

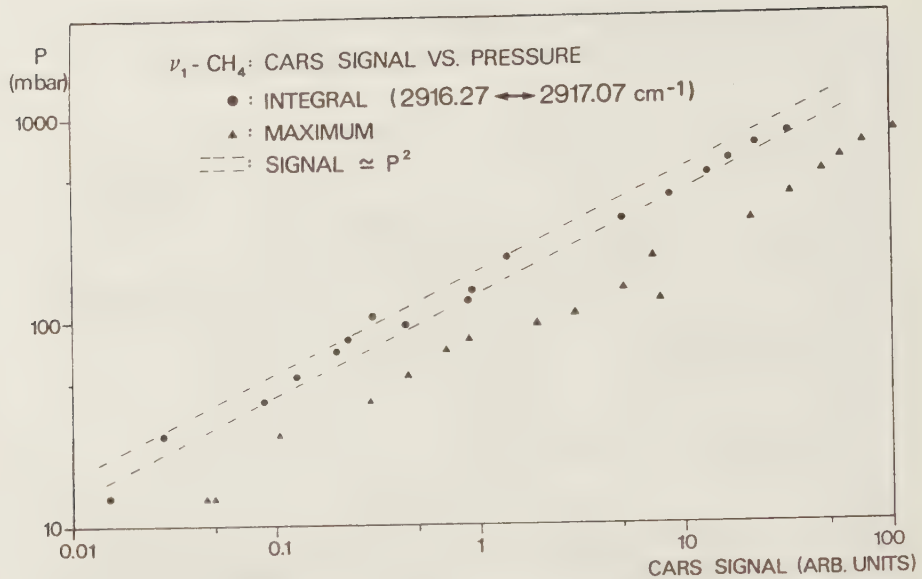


Abb. 45: Druckabhängigkeit des CARS-Signals in der ν_1-Bande von Methan

Im Einklang mit den Ergebnissen aus Ref. /88/ für Stickstoff (ξ=0,84) steht die eigene, zunächst nur qualitativ registrierte Beobachtung, daß das integrierte CARS-Signal hier zwischen 200 und 1000 mbar eine nahezu lineare Druckabhängigkeit aufweist. Der im Verhältnis zur Linienbreite wesentlich größere Linienabstand im Q-Zweig verringert das Gewicht des Interferenzterms in Gl. (88). Γ_{eff} wird proportional zu Γ. Mit Γ proportional zu P wird auch das integrierte CARS-Signal proportional zum Druck. Nach Gl. (41) aus Abschnitt 2.5.1 folgt daraus mit den vorhergehenden vereinfachenden Annahmen, daß das Signalmaximum im druckverbreiterten Bereich unabhängig vom Druck ist. Dieser Sachverhalt konnte auch wiederum qualitativ am CARS-Signal von Stickstoff zwischen 200 und 1000 mbar festgestellt werden.

Völlig unterschiedliche Bedingungen bei Methan verdeutlichen die in Abb.45 eingetragenen druckabhängigen Peakintensitäten. Begründet durch die Interferenzen im Realteil von $\chi^{(3)}$ scheint hier auch eine nahezu quadratische Abhängigkeit vorzuliegen. Die "lokalen" Besonderheiten der Differenz zwischen integriertem Signal und Peaksignal zeigt Abb.46 (S. 95).

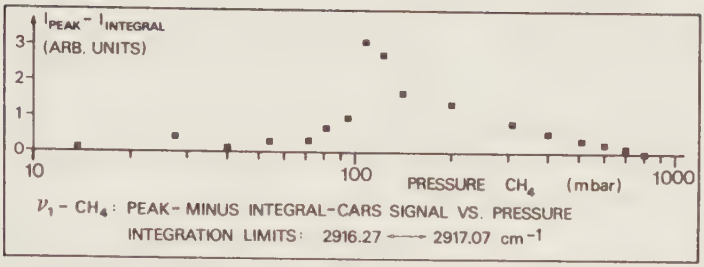


Abb. 46: Differenz zwischen integriertem CARS-Signal und Signalmaximum in Abhängigkeit vom Druck bei Methan

4.3.3 Der ν_3-Q-Zweig von Methan

Alle vier Fundamentalschwingungen des Methans, ν_1 = 2916,7 cm^{-1} (A_1-Rasse), ν_2 = 1533,6 cm^{-1} (E-Rasse), ν_3 = 3018,9 cm^{-1} und ν_4 = 1305,9 cm^{-1} (beides F_2-Rassen) sind ramanaktiv. ν_3 und ν_4 und durch Coriolis-Wechselwirkung mit ν_4 auch ν_2 sind im Infrarot beobachtbar.
Die ν_3-Bande liegt innerhalb der Frequenzdifferenz, die mit der bestehenden Anordnung der Meßapparatur zugänglich ist. Zwei Gründe waren für eine eigene Messung ausschlaggebend:

1. Der Raman-Streuquerschnitt ist wesentlich kleiner als der der ν_1-Bande. Das erzielbare Signal-Rausch-Verhältnis dient als Maß für die Leistungsfähigkeit des cw-CARS-Spektrometers.

2. Die Ergebnisse der Analyse der Pentade können hier wiederum erstmals mit höherer Genauigkeit an einem Ramanspektrum überprüft werden.

Der integrierte relative Streuquerschnitt der ν_3-Bande von Methan beträgt nach Ref. /89/ 4,8. Der Streuquerschnitt im stärksten Q-Zweig-Signal läßt sich daraus nur abschätzen. Beobachtung und Theorie zeigen eine Coriolis-Aufspaltung der dreifach entarteten Schwingungs-Rotationsniveaus des angeregten Schwingungszustands, weiterhin eine Aufspaltung der Rotationsniveaus in eine J-abhängige Zahl von Unterniveaus im Grundzustand und in den schwingungsangeregten Zuständen. Die Auswahlregeln erlauben Raman-Übergänge in den O-, P-, Q-, R- und S-Zweigen. Die gesamte Bande erstreckt sich über einen relativ großen Spektralbereich (2800 bis 3100cm^{-1}). Das hier vorgelegte CARS-Spektrum erfaßt nur den Q^+-Zweig zwischen 3020,5cm^{-1} und 3021,5cm^{-1}. Nimmt man für die einzelnen Zweige einen gleichen Anteil am Gesamtstreuquerschnitt und für den Q^+-Zweig nochmal etwa 50% des gesamten Q-Zweigs (vgl. Refs. /90/ und /91/), so verbleibt für diesen spektralen Aus-

schnitt ein relativer Streuquerschnitt von 0,48. Das über den Spektralbereich aufsummierte CARS-Signal ist somit wegen der quadratischen Abhängigkeit vom Streuquerschnitt etwa 300 mal schwächer als das vom Q-Zweig der ν_1-Bande.

Aus den Eingangsdaten der Simulation mit den relativen Intensitäten der einzelnen Übergänge innerhalb der ν_1- und der ν_3-Bande läßt sich ein Peak-Signalverhältnis von

$$\nu_1 \text{ (Peak)} / \nu_3 \text{ (Peak)} \simeq 140$$

ausrechnen.

Tatsächlich gemessen wurde ein druck- und laserleistungskorrigiertes Verhältnis von 80 (vgl. Abb. 42 und Abb. 48). Abb. 47 und 48 (S. 97) zeigen die gemessenen und gerechneten Spektren innerhalb der ν_3-Bande bei 136 mbar und 27 mbar. Für die Rechnung wurden die Eingangsdaten der simultanen Analyse nach Ref. /81/ verwendet. Auch hier wurde die beste CARS-Anpassung mit der Annahme von $\chi^{NR}=0$ erreicht.

In Tabelle 6 sind die Wellenzahlen der gerechneten und gemessenen Linienpositionen angegeben. Die maximale Abweichung zwischen Theorie und Experiment beträgt 0,007 cm^{-1}.

Nach Ref. /81/ ergibt sich bei der Berechnung der ν_3-Bande die geringste Standardabweichung (0,012 cm^{-1}) zwischen den Infrarotdaten und der Simulation innerhalb der "Pentaden"-Analyse. Die Anpassung für ν_3 wird durch die größte Zahl beobachteter Infrarotübergänge abgesichert. Die eigenen CARS-Meßwerte bestätigen mit einer wesentlich geringeren Standardabweichung von $\pm 4{,}4 \times 10^{-3}$ cm^{-1} die "Pentaden"-Analyse.

Tab. 6: Gemessene und nach Ref. /81/ berechnete Linienpositionen im ν_3-Q-Zweig von Methan (vgl. Erläuterungen zu Tab. 5)

Übergang	exp. cm^{-1}	Ref./81/ cm^{-1}	Diff. $\times 10^3$	Übergang	exp. cm^{-1}	Ref./81/ cm^{-1}	Diff. $\times 10^3$
$2\ F_2^0$	3020,468	,467	+ 1	$6\ F_1^0$	3021,135	,135	0
$3\ F_2^0$	,818	,818	0	$4\ F_2^0$	,202	,199	+ 3
$3\ A_2^0$	,907	,907	0	$9\ E_2^1$	,280	,285	- 5
$5\ F_2^0$	,940	,933	+ 7	$6\ A_1^0$	,320	,317	+ 3
$10\ F_2^0$	,957	,953	+ 4	$8\ F_2^0$	,357	,351	+ 6
$5\ F_1^1$	3021,033	,032	+ 1	$7\ F_1^1 + 10\ A_1^0$	,379	,374	+ 5
$11\ F_2^2$	,071	,071	0	$5\ F_1^1$	,434	,428	+ 6
$9\ A_2^0$	,104	,105	- 1	$5\ E^0$	,463	,458	+ 5

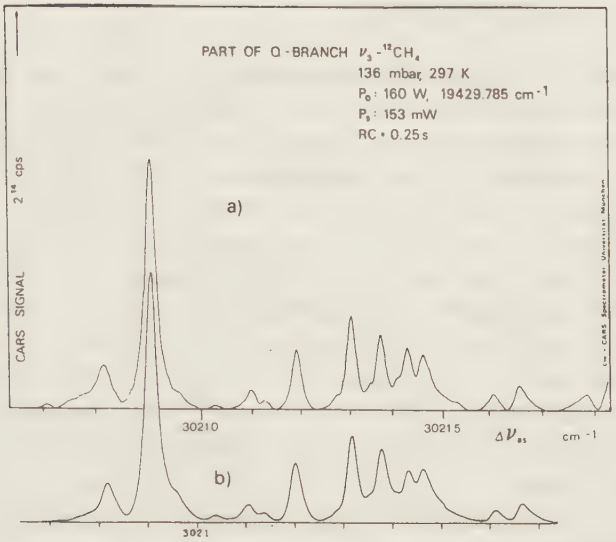


Abb. 47: CARS-Spektrum des ν_3-Q^+-Zweiges von Methan bei 136 mbar, a) Messung, b) Simulation

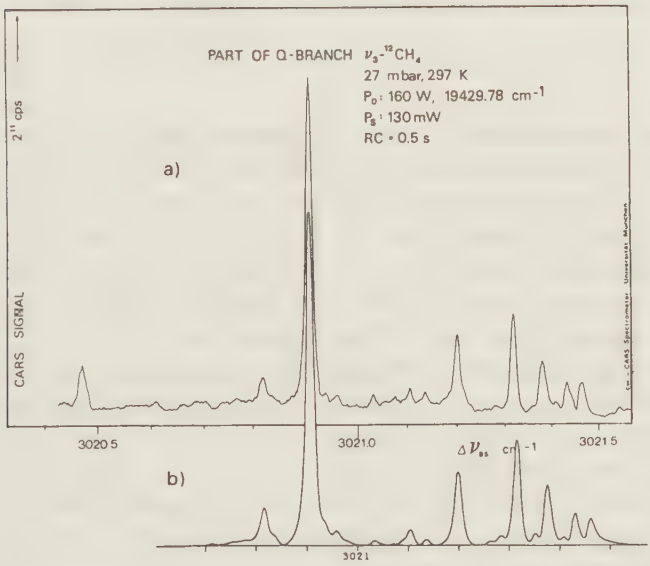


Abb. 48: CARS-Spektrum des ν_3-Q^+-Zweiges von Methan bei 27 mbar, a) Messung, b) Simulation

4.4 Der ν_1-Q-Zweig von Ammoniak

Ammoniak ist seit langem als klassisches Beispiel eines nicht-starren symmetrischen Kreiselmoleküls bekannt. Charakteristisches Merkmal ist die Grundzustands-Inversionsschwingung von 0,0793 cm^{-1} mit großer Amplitude zwischen den beiden äquivalenten Konfigurationen. Das quantenmechanische "Hindurchtunneln" durch eine Potentialbarriere von etwa 2000 cm^{-1} zwischen den beiden Gleichgewichtslagen des Moleküls führt zu einer Aufspaltung der Schwingungs-Rotations-Energieniveaus. Die beiden totalsymmetrischen Eigenschwingungen werden dabei unterschiedlich beeinflußt. Die ν_2-Winkelschwingung (950 cm^{-1}) hat eine starke Komponente in Richtung der Inversionsbewegung. Im Ramaneffekt wird hier eine Inversionsaufspaltung von etwa 30 cm^{-1} beobachtet. Die ν_1-Valenzschwingung (3335 cm^{-1}), im wesentlichen eine Pulsation der leichten H-Atome in Richtung der N-H Bindung, ändert wenig an der Gleichgewichtskonfiguration, so daß eine bedeutend kleinere Aufspaltung zu erwarten ist.

Die Schwingungs-Rotationsterme eines symmetrischen Kreisels $F_v^{\pm}(J,K)$ sind in guter Näherung gegeben durch /74/:

$$F_v^{\pm}(J,K) = \nu_v + B_v^{\pm} J(J+1) + (C_v^{\pm} - B_v^{\pm})K^2 - D_v^{J\pm} J^2(J+1)^2 - D_v^{JK\pm} J(J+1)K^2 - D_v^{K\pm} K^4 . \qquad (92)$$

ν_v ist die Wellenzahl des reinen Schwingungsübergangs (J,K=0); B_v, C_v sind die Rotationskonstanten des Schwingungszustands v; C_v, D_v^{JK} und D_v^K sind die entsprechenden Zentrifugal-Dehnungskonstanten; K, die Quantenzahl der Drehimpulskomponente in Richtung der Figurenachse, kann für jedes J die Werte 0, 1, ..., J-1, J annehmen.

Die Inversionsaufspaltung läßt sich durch die Linearkombination der Schwingungseigenfunktionen beider Zustände beschreiben. Sie transformieren sich entweder symmetrisch (+) oder antisymmetrisch (-) bei Spiegelung an der Ebene, die die beiden Konfigurationen ineinander überführt. Die antisymmetrischen Termwerte liegen im allgemeinen höher als die symmetrischen /92,93/.

Im Ramaneffekt sind nur Übergänge zwischen symmetrischen (++) bzw. antisymmetrischen (--) Termwerten erlaubt. Für den Q-Zweig gelten die Auswahlregeln $\Delta J = 0$, $\Delta K = 0$.

Dieses einfache Modell für den Q-Zweig der ν_1-Schwingung bei 3335 cm^{-1} ist jedoch unzureichend. Schon die Infrarotspektren im Bereich 3300 cm^{-1} /94/ zeigen, daß die Lage der Energieniveaus für höhere J-Werte durch die Fermi-Resonanz mit der benachbarten 2 ν_4-Oberschwingung (3220 cm^{-1}) stark beeinflußt wird. Die Analyse neuerer, bisher nicht veröffentlichter IR-Fourier-Spektren mit 0,01 cm^{-1} Auflösung und IR-Gitterspektren mit 0,03 cm^{-1} Auflösung durch B. Brault et al. /95/ zeigt einen wesentlich komplizierteren Wechselwirkungsmechanismus, bei dem das gesamte System der Schwingungen, Kombinations- und Obertöne, ν_1, ν_3, 2 ν_4, ν_2+ ν_4, 4 ν_2, 2 ν_2+ ν_4, einbezogen werden muß.
Hochaufgelöste Ramanspektren können hier durch die unterschiedlichen Auswahlregeln der Übergänge sehr nützliche ergänzende und alternative Informationen liefern.

Aus Raman-Untersuchungen am Lehrstuhl Brandmüller liegen zwei ν_1-Q-Zweig-Spektren vor: Ein konventionelles Raman-Spektrum bei 400 mbar mit einer Auflösung von 0,5 cm^{-1} von B. Cloppenburg /96/ und ein mit gepulster Anregung bei 130 mbar aufgenommenes CARS-Spektrum (Auflösung von 0,02 cm^{-1}) von W. Nitsch /72/.
Mit dem cw-CARS-Spektrometer konnte erstmals ein Spektrum des ν_1-Q-Zweiges bei 15 mbar registriert werden, bei dem praktisch alle Raman-Übergänge zwischen 3336,5 und 3332,0 cm^{-1} aufgelöst wurden. Das CARS-Spektrum wird in Abb. 49 (S. 100) gezeigt, die Zuordnung der Raman-Übergänge nach Inversionszustand, J und K sowie nach Wellenzahlen durch Š. Urban und D. Papoušek /97/ wird in Tab. 7 (S. 101) angegeben. ++ Q(4,1) ist z.B. der Übergang zwischen symmetrischen Zuständen (++) im Q-Zweig (ΔJ=0) mit J=4 und K=1. Die hier erstmals im Ramaneffekt beobachtete Differenz der Inversionsaufspaltung von Grundzustand und schwingungsangeregtem Zustand von ν_1 liegt, abhängig von den Werten für J und K, zwischen 0,2 und 0,6 cm^{-1}. In höher angeregten Rotationsübergängen sind die Wechselwirkungen mit anderen Banden als Störung der Raman-Übergangsfrequenzen deutlich zu erkennen.

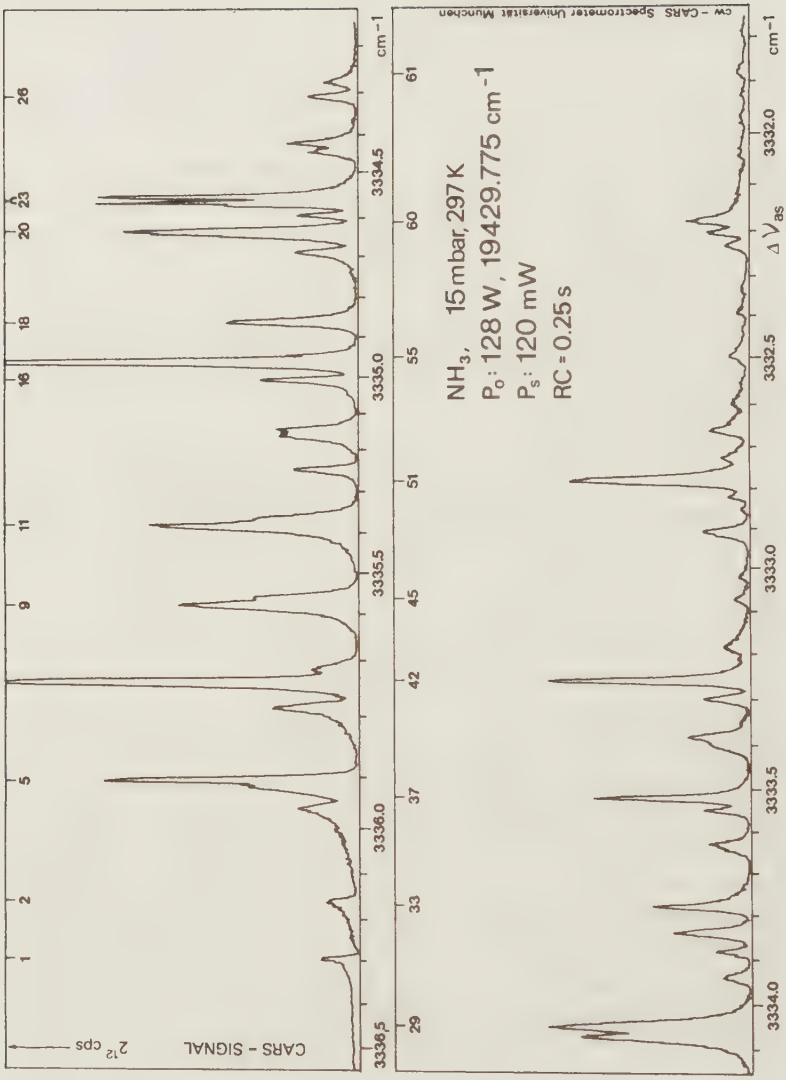


Abb. 49: CARS-Spektrum des ν_1-Q-Zweiges von Ammoniak bei 15 mbar

Tab. 7: Beobachtete und berechnete Linienpositionen /97/ im ν_1-Q-Zweig von Ammoniak (in cm^{-1})

line	$\tilde{\nu}_{exp}$	$\tilde{\nu}^{+}_{pred}$	$\Delta\tilde{\nu}$ x 10³	assignment⁺
1	3336,300	3336,306	6	-- Q(0,0)
2	,160	,162	2	-- Q(1,1)
3	3335,958	3335,962	4	++ Q(1,1)
4	,919	,928	4	-- Q(2,2)
5	,903	,910	7	++ Q(1,0)
6	,785	,791	6	-- Q(2,1)
7	,740	,747	7	-- Q(2,0)
8	,717	,725	8	++ Q(2,2)
9	,588	,596	8	-- Q(3,3)
10	,572	,573	1	++ Q(2,1)
11	,390	,395	5	++ Q(3,3)
12	,375	,380	5	-- Q(3,2)
13	,253	,258	5	-- Q(3,1)
14	,167	,170	3	-- Q(4,4)
15	,151	,154	3	++ Q(3,2)
16	,015	,020	5	++ Q(3,1)
17	3334,974	3334,977	3	++ Q(3,0)
		,977		++ Q(4,4)
18	,870	,878	8	-- Q(4,3)
19	,698	,704	6	-- Q(4,2)
20	,643	,659	16	-- Q(5,5)
21	,640	,643	4	++ Q(4,3)
22	,600	,604	4	-- Q(4,1)
23	,575	,574	-1	-- Q(4,0)
24	,448	,464	16	++ Q(5,5)
25	,430	,443	13	++ Q(4,2)
26	,323	,334	11	++ Q(4,1)
27	,294	,300	6	-- Q(5,4)
28	,083	,082	-1	-- Q(5,3)
		,068	-14	-- Q(6,6)
			9	
29	,059	,059	0	++ Q(5,4)
30	3333,955	3333,963	8	-- Q(5,2)
31	,897	,909	12	-- Q(5,1)
32	,853	,864	11	++ Q(6,6)
33	,794	,799	5	++ Q(5,3)
34	,650	,642	-8	++ Q(5,2)
			7	
35	,638	,657	19	-- Q(6,5)
36	,558	,562	4	++ Q(5,1)
37	,530	,539	9	++ Q(5,0)
		,517	-13	-- Q(8,0)?
38	,407	,432	16	-- Q(6,4)
39	,394	,400	6	++ Q(6,5)
		,403	9	-- Q(7,7)
40	,362			-- Q(8,1)?
41	,310	,317	7	-- Q(6,3)
		,303	-7	-- Q(8,2)?
42	,272	,276	4	-- Q(6,0)
		,272	0	-- Q(6,1)
		,282	10	-- Q(6,2)
43	,218	?		?
44	,194			-- Q(8,3)?
45	,084	,098	14	++ Q(6,4)
46	,025			++ Q(7,7)
47	3332,930	3332,937	7	-- Q(7,1)
48	,921	,932	11	++ Q(6,3)
49	,863	,877	14	-- Q(7,2)
50	,825	,842	17	++ Q(6,2)
51	,793	,803	6	++ Q(6,1)
		,811	18	-- Q(7,6)
		,816	23	-- Q(7,5)
52	,743	,757	14	-- Q(7,4)
53	,678	,685	7	++ Q(7,6)
54	,614	,626	12	-- Q(8,8)
55	,503	,533	30	-- Q(8,7)
56	,399	,413	14	++ Q(7,5)
57	,342	?		-- Q(8,5)?
				-- Q(8,4)?
57 A		,270		++ Q(7,4)
58	,243	,244	1	-- Q(8,6)
		,239	-4	++ Q(7,1)
59	,213	,223	10	++ Q(7,0)
60	,190	,200	10	++ Q(7,3)
		,176	-14	++ Q(7,2)

⁺ Š. Urban, D. Papoušek, to be published

Die Wellenzahlbestimmung basiert auf der vergleichenden Analyse der IR-Spektren nach Ref. /95/ und des hier vorgelegten CARS-Spektrums durch Š. Urban und D. Papoušek nach einem Modell, das in den Grundzügen von D. Papoušek und V. Špirko entwickelt und in Ref. /98/ vorgestellt wurde.

Die Abweichungen sind kleiner als 0,02 cm^{-1}. Eine konstante Verschiebung des experimentellen Spektrums zu größeren Wellenzahlen ist bedingt durch die Ungenauigkeit in der Absolutwellenzahlbestimmung des Argon-Lasers.

Auch hier zeigt sich die Notwendigkeit, das Spektrum zu simulieren, um die CARS-Asymmetrie der Linienprofile und damit zusätzliche Verschiebungen der Spektrallinien zu korrigieren. Ein Simulationsprogramm nach einem CARS-Formalismus für Ammoniak von H. Finsterhölzl /99/ ist in Vorbereitung. Die Ergebnisse werden auf der Tagung für hochauflösende Spektroskopie in Tours im September 1983 vorgestellt /97/.

4.5 Der ν_1-Q-Zweig von Benzol

4.5.1 Motivation für eigene Messungen

Benzol, C_6H_6, mit der Symmetrie D_{6h} hat zwei totalsymmetrische Fundamentalschwingungen. Wegen des strengen Alternativverbots bei zentrosymmetrischen Molekülen sind diese nicht mit Infrarotabsorption zu beobachten. Das hohe Molekulargewicht hat sehr eng benachbarte Rotationsniveaus zur Folge. Deshalb ist es nur durch hochauflösende Spektroskopie in Verbindung mit Rechnerauswertung möglich, die interessanten Parameter wie Trägheitsmoment und Bindungsabstände mit der bei leichteren Molekülen üblichen Präzision von 10^{-4} bis 10^{-5} zu bestimmen. Es war zu zeigen, ob gerade hier die Vorteile der hochauflösenden CARS-Spektroskopie bezüglich Präzision und Zeitaufwand voll genutzt werden können.

Die neueren Raman- und Infrarotuntersuchungen galten vornehmlich der genauen Bestimmung der Rotationskonstanten des Grundzustands B_0 /100, 101/ bzw. der genauen Vermessung des Raman-Spektrums zur Ermittlung der Differenzen von Rotationskonstanten zwischen den Molekül-Schwingungszuständen /102/. In den genannten Arbeiten werden weiterhin Werte für die Zentrifugal-Dehnungskonstanten sowie aus Q-Zweig-Messungen abgeleitete Anharmonizitätskonstanten angegeben. In allen bisherigen Arbeiten konnte die K-Struktur der Rotationsflügel der Schwingungsbanden nicht aufgelöst werden. In den angewendeten Rechenverfahren wurde die K-Struktur empirisch simuliert.

Ansatzpunkt für eine eigene Benzoluntersuchung waren jedoch zunächst die Ergebnisse der dopplerfreien 2-Photonen Absorptionsspektroskopie am elektronischen 14^1_0-Schwingungsübergang von E. Riedle et al. /103/, die zeigen, daß wegen eines beobachteten Trägheitsdefekts im elektronisch angeregten Zustand die bisherigen Strukturannahmen von Benzol als planarem symmetrischem Kreisel auch im elektronischen Grundzustand überprüft werden müssen.

Ausgehend von den Schwingungs-Rotationstermen $F_v(J,K)$ eines planaren symmetrischen Kreisels gemäß Gl. (92) findet man für die Raman-Übergänge ν im Q-Zweig unter Vernachlässigung der Anharmonizität:

$$\nu = \nu_0 + (B_1-B_0)\,J(J+1) + [C_1-C_0-(B_1-B_0)]\,K^2. \qquad (93)$$

Bei strenger Planarität gilt für die Hauptträgheitsmomente $I_A=I_B=I_C/2$ und demzufolge für die Rotationskonstanten in Richtung der Hauptträgheitsachsen $A_{o,l}=B_{o,l}=2C_{o,l}$. Aus (93) wird damit:

$$\nu = \nu_o + (B_l-B_o)[J(J+1)-K^2/2]. \qquad (94)$$

Es ist leicht einzusehen, daß der Wert in der eckigen Klammer durch verschiedene Wertepaare J,K realisiert werden kann. Die Auswertung des dopplerfreien, vollständig in J und K aufgelösten elektronischen Spektrums in Ref. /103/ zeigt jedoch eine Aufspaltung dieser quasi entarteten Wertepaare.

Eine sorgfältige Abschätzung aller Einflüsse wie Zentrifugaldehnung, Fermi- und Coriolis-Wechselwirkung sowie die Untersuchung der Spektrallinienaufspaltung in Hinblick auf eine prinzipiell asymmetrische Kreiselstruktur führten zu dem Ergebnis, daß Benzol im elektronisch angeregten Schwingungszustand 14^1 einen Trägheitsdefekt von -0,154 amuA^2 aufweist. Das Molekül bleibt ein symmetrischer Kreisel, ist jedoch nicht mehr eben.

Somit stellt sich die prinzipielle Frage nach einer meßbaren Abweichung von der Planarität im elektronischen Grundzustand. Eine weiterführende Aussage wird dann möglich, wenn es gelingt, die J,K-Struktur des Grundzustands aufzulösen.

Mit dem cw-CARS-Spektrometer wurden Spektren des ν_1-Q-Zweiges bei 3074 cm^{-1} bei verschiedenen Drücken aufgenommen. Dargestellt ist nachfolgend in Abb. 50 (S.104) ein Teil des Q-Zweiges zwischen 3072,8 cm^{-1} und 3074,3 cm^{-1} bei 17 mbar. Zwei Dinge sind bemerkenswert:

1. Man erkennt eine ausgeprägte Asymmetrie des Hauptmaximums und zu kleineren Raman-Verschiebungen hin die Konturen einer Rotationsstruktur.
2. Innerhalb einer Wellenzahlbreite sind deutlich "Nebenmaxima", zu deuten als ν_1-Q-Zweig-Übergänge, die von thermisch besetzten Schwingungszuständen ausgehen, zu beobachten.

Der ν_1-Q-Zweig wurde in diesem Ausschnitt erstmals mit einer Auflösung registriert, die mit bisherigen Raman-Methoden nicht erreicht worden ist.

In einem weiteren Versuch wurde auch der 2 ν_{13}-Q-Zweig bei 82 mbar und bei 17 mbar aufgenommen. Das stärkste Signal bei 2957,5 cm^{-1} betrug bei 17 mbar etwa 15 Imp/s und ist damit um einen Faktor 1000 schwächer als das Signalmaximum des ν_1-Q-Zweiges. Die Rotationsstruktur verschwindet jedoch im Rauschen.

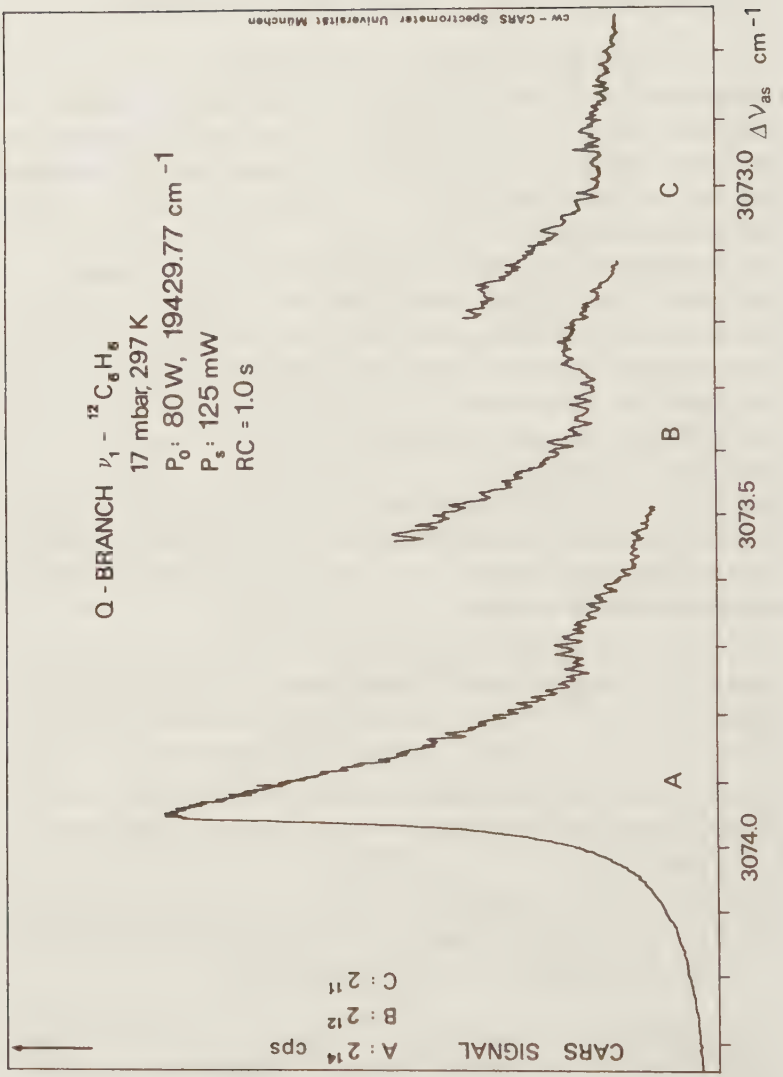


Abb. 50: CARS-Spektrum des ν_1-Q-Zweiges von Benzol bei 17 mbar

Bisher gelang es nicht, ein CARS-Signal aus den Rotationsflügeln der ν_1-Bande zu erhalten. Die quadratische Abhängigkeit des CARS-Signals von Streuquerschnitt, Teilchenzahl und Linienbreite bildet in diesem Spektralbereich eine fundamentale Nachweisschranke. Ein Beitrag zu dem aufgeworfenen Problem der Grundzustandskonfiguration läßt sich somit noch nicht ableiten. Eine Simulation kann jedoch zeigen, ob mit diesem Spektrum die Präzision von Molekülkonstanten zu verbessern ist.

Innerhalb der ν_2-Bande bei 992 cm^{-1} ist die dopplerbegrenzte Linienbreite um einen Faktor 3 geringer als innerhalb der ν_1-Bande und beträgt etwa 0,0013 cm^{-1}. Demzufolge ist gemäß Gl.(42) (S.19) bei etwa gleichem Streuquerschnitt ein zehnfach stärkeres Signal zu erwarten. Eine Überschlagsrechnung nach Gl. (93) mit den vorhandenen Moleküldaten aus /100/ und /102/ zeigt , daß z.B. für J=40 (in der Nähe des Maximums des S-Zweiges) die K-Struktur zwischen $20 < K < 40$ in Abständen von etwa 0,006 cm^{-1} erscheint und damit vollständig auflösbar ist.
Für eine wünschenswerte Fortsetzung dieses Experiments müssen jedoch die CARS-Signal-Transmission des Auskoppelspiegels SP1 (vgl. S. 58) und die Farbstofflaser-Frequenzstabilität verbessert werden.

4.5.2 Heiße Banden und Isotopenstruktur des ν_1-Q-Zweiges

Der thermischen Besetzung des elektronischen Grundzustands entsprechend sind nicht nur Raman-Übergänge vom Schwingungsgrundzustand, sondern auch von angeregten Schwingungsniveaus zu erwarten. Die Boltzmann-Verteilung liefert bei Zimmertemperatur für Benzol folgende relative Besetzung /100/:

Schwingungsgrundzustand 54%; ν_{20} 16%; ν_{18} 5,8%; ν_4 2,1%; $2\nu_{20}$ 3,5%; ν_{11} 1,8%; ν_2 1,9%; ...

Im Hamilton-Operator sind Anharmonizitäten des Potentials zu berücksichtigen /74/. Für die Termwerte der Schwingungsenergien mit den harmonischen Wellenzahlen ω_i erhält man in erster Näherung:

$$F(v_1, v_2, \ldots) = \sum_i \omega_i (v_i + d_i/2) + \sum_{i,j} x_{ij} (v_i + d_i/2)(v_j + d_j/2). \qquad (95)$$

d_i ist der Entartungsgrad der Schwingung, die x_{ij} sind die Anharmonizitätskonstanten.

Für die Wellenzahldifferenz der Raman-Übergänge $\nu_i \leftarrow 0$ und $\nu_i + \nu_j \leftarrow \nu_j$ folgt daraus, wenn ν_i nicht entartet ist:

$$\Delta\nu = F(v_i=1, v_j=1) - F(v_i=0, v_j=1) - [F(v_i=1, v_j=0) - F(v_i=0, v_j=0)] = X_{ij}. \quad (96)$$

Die Anharmonizität bewirkt eine kleine Peakverschiebung der heißen Bande.

Vergleicht man die Intensitäten der heißen Banden unter Berücksichtigung der CARS-Eigenschaften des Signals, so ergibt sich folgende Abschätzung für die Lage der beobachteten Maxima im ν_1-Q- Zweig von Benzol.

Raman-Übergang	Maximum [cm^{-1}]		Anharmonizität [cm^{-1}]	
	hier	Ref./100/	hier	Ref./100/
ν_1	3073,945±4	3073,942±3		
$\nu_1 + \nu_{20} - \nu_{20}$	3073,710±8	---	-0,235±12	0,0±3
$\nu_1(^{13}C^{12}C_5H_6)$	3073,245±5	---		

In diesem Spektrum konnte somit zum ersten Mal die heiße Bande $\nu_1 + \nu_{20} - \nu_{20}$ beobachtet und vermessen werden. Das CARS-Signal bei 3073,2 cm^{-1} entspricht einer thermischen Besetzung des Ausgangsniveaus von ca. 6%. Für $\nu_1 + \nu_{18} - \nu_{18}$, dessen Signal dieser thermischen Besetzung entspricht, wird jedoch übereinstimmend (vgl. Refs./100,102/) ein Abstand zu ν_1 von -2,5 cm^{-1} angegeben. Die Annahme, daß hier zum ersten Mal die Isotopenlinie von $^{13}C^{12}C_5H_6$ in der ν_1-Schwingung mit einer Wellenzahlverschiebung zu ν_1 von - 0,695 cm^{-1} beobachtet wird, stützt sich auf zwei Argumente:

1. Die natürliche Isotopenhäufigkeit beträgt 6,9%.
2. Für die zu erwartende Isotopieverschiebung

$$\Delta\nu_I = \nu_1(^{12}C_6H_6) - \nu_1(^{13}C^{12}C_5H_6)$$

lassen sich mit einer einfachen Abschätzung Grenzen angeben:
Die Oszillationsfrequenz von zwei Massen in einem harmonischen Oszillatorpotential ist gegeben durch:

$$\omega = (f/\mu)^{1/2} \qquad (97)$$

mit f = Kraftkonstante und μ = reduzierte Masse.
Die untere Grenze findet man aus der Differenz der Schwingungsfrequenzen der Massensysteme $^{12}C_6H_5 \leftrightarrow H$ und $^{13}C^{12}C_5H_5 \leftrightarrow H$, die obere Grenze aus der Differenz 1/6 ($^{12}C \leftrightarrow H$) und 1/6 ($^{13}C \leftrightarrow H$). Bestimmt man die Kraftkonstante f jeweils aus der unverschobenen ν_1-Schwingung des Benzols, so ergibt sich für die Wellenzahlverschiebung:

$$0{,}25 \leq \Delta\nu_I(\text{exp}) = 0{,}695 \leq 1{,}52 \text{ cm}^{-1}.$$

Eine weitere Eingrenzung kann durch eine umfassende Schwingungs-Isotopen-Analyse nach der Teller-Redlich-Produktregel /74/ gefunden werden.

4.6 Der ν_1-Q-Zweig von Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff ist ein asymmetrischer Kreisel. Für die Rotations-Schwingungs-Energieeigenwerte kann kein analytischer Ausdruck angegeben werden. Anstelle der für K > 0 zweifachen Entartung der K-Unterniveaus des symmetrischen Kreisels findet man eine Aufspaltung für jedes J in (2J+1) Energieeigenwerte.
Ein numerischer Ausdruck für die einzelnen Rotations-Termwerte $F(J,\tau)$ wird z.B. von Wang /104/ angegeben:

$$F(J,\tau) = \tfrac{1}{2}(B+C)J(J+1) + [A - \tfrac{1}{2}(B+C)]\, W_\tau \,. \qquad (98)$$

A,B,C sind die Rotationskonstanten um die Hauptträgheitsachsen, W_τ hängt in komplizierter Weise von A,B,C und J ab.

Das nachfolgende Spektrum in Abb. 51 (S. 108) zeigt den Q-Zweig von Schwefelwasserstoff bei 12 mbar mit erstmals vollständig aufgelöster Struktur. Eine Analyse des Spektrums zusammen mit W.F. Murphy, Natl. Res. Council, Ottawa und J.-M. Flaud und C. Camy-Peyret, C.N.R.S., Paris-Orsay, ist in Vorbereitung.

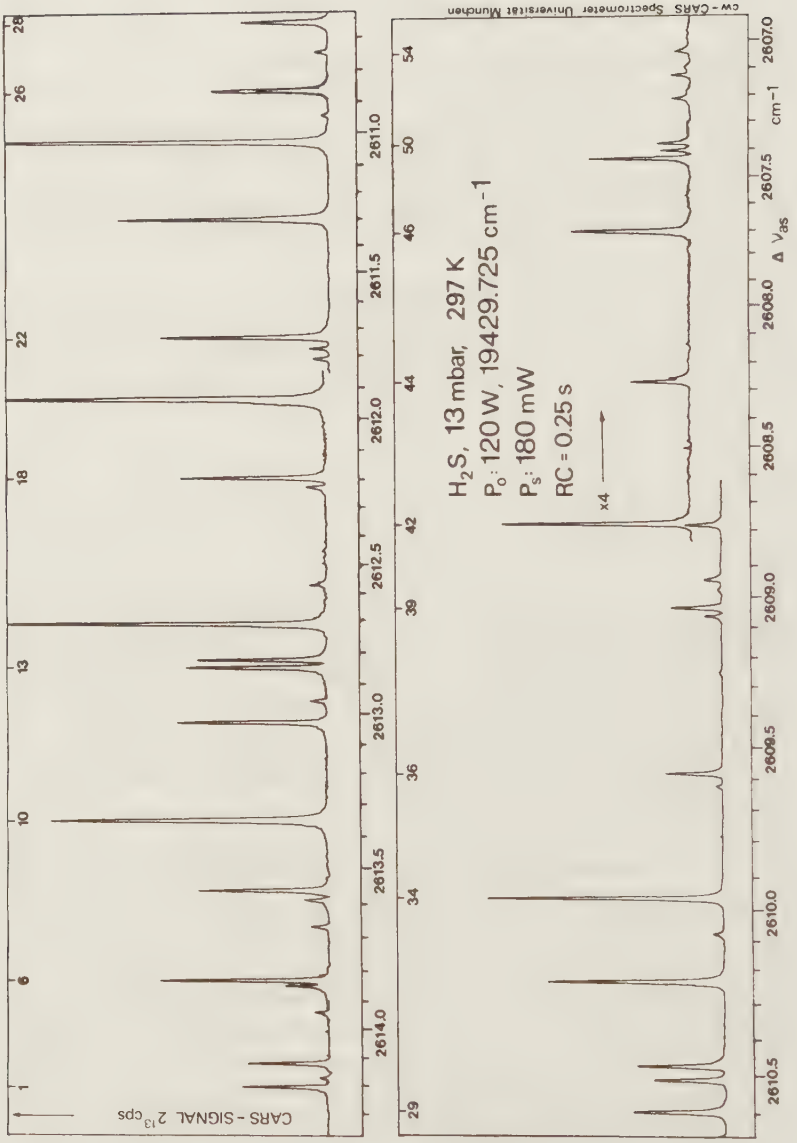


Abb. 51: CARS-Spektrum des ν_1-Q-Zweiges von Schwefelwasserstoff bei 12 mbar

4.7 Bilanz der bisherigen Messungen

Mit dem cw-CARS-Spektrometer mit intra-cavity-Anregung gelingt es, hochaufgelöste Raman-Spektren von Gasen im nahezu dopplerbegrenzten Bereich aufzunehmen. Spektrale Auflösung und Präzision ermöglichen eine Genauigkeit in der Bestimmung von Energieeigenwerten des elektronischen Grundzustands der Moleküle, die bisher nur in der Infrarot-Absorptionsspektroskopie erreicht wurden.

Die vorgelegten Spektren liefern ΔB- und ΔD-Konstanten (N_2) mit prinzipiell höherer Genauigkeit als bisher.

Die Intensitätsanalyse in Verbindung mit Rechnersimulation ermöglicht die Frequenzbestimmung von nicht direkt beobachtbaren Raman-Übergängen (CH_4).

Die bisher nur durch IR-Untersuchungen gestützten theoretischen Modelle für CH_4 und NH_3 konnten durch Raman-Untersuchungen mit vergleichbarer Genauigkeit bestätigt und teilweise verbessert werden.

Die hohe spektrale Auflösung führte bei Benzol zur Erkennung und Vermessung von heißen Banden und Isotopieverschiebungen, die bisher noch nicht beobachtet werden konnten.

Für die Beobachtung schwacher Banden reicht die CARS-Signalintensität in dem bisher zugänglichen Spektralbereich, 2000 $cm^{-1} < \Delta\nu < 3500\ cm^{-1}$, noch nicht aus.

Eine Erweiterung zu kleineren Wellenzahlen mit entsprechend geringeren Doppler-Linienbreiten und höherer Signalausbeute ist anzustreben.

5. Die Anwendung der inversen Raman-Streuung

Die bisherigen Untersuchungen mit dem cw-CARS-Spektrometer beschränkten sich auf den Nachweis des CARS-Signals der untersuchten Gas-Spezies. Nach Abschnitt 2.4 ist jedoch klar, daß neben CARS alle weiteren Prozesse, die mit der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ verknüpft sind, wie SRGS, IRS und PARS, ebenso ablaufen und damit prinzipiell beobachtbar sind.

Die Abschätzung des Energieaustausches nach den Gln. (39a-d) zeigt in der Tat, daß die stimulierte Stokes-Verstärkung bzw. der inverse Raman-Effekt proportional zu Im $\chi^{(3)}$ und dem Produkt der Intensitäten von Pump-(ω_1) und Stokes-Laser (ω_s) die weitaus dominierenden Prozesse sind.

Die Zunahme der ω_s-Laserintensität I_s bzw. Abnahme der ω_1-Laserintensität I_1 innerhalb der Wechselwirkungslänge z folgt dabei einem Exponentialgesetz, für IRS /105/:

$$I_1(z) = I_1(0) \exp\left(-\frac{\omega_s}{\omega_1} g I_s z\right) \tag{99}$$

mit dem gain-Faktor g bei Parallelpolarisation $E_1 \| E_s$:

$$g = \frac{3\omega_1}{n_1 n_s c^2 \varepsilon_o} \operatorname{Im} \chi^{(3)}(-\omega_1, \omega_s, -\omega_s, \omega_1) \tag{100}$$

und bei strenger Resonanz, $\omega_1 - \omega_s = \omega_R$:

$$g = \frac{32\pi^2 c^2}{\hbar n_1 n_s \omega_s^3} \frac{N\Delta}{\Gamma} \frac{d\sigma}{d\Omega} . \tag{101}$$

Bei kleinen gain-Faktoren wird aus (99) mit (101) und der Wechselwirkungslänge L näherungsweise:

$$\Delta I_1 = I_1(L) - I_1(0) = \frac{32\pi^2 c^2}{\hbar n_1 n_s \omega_s^3} \frac{N\Delta}{\Gamma} \frac{d\sigma}{d\Omega} I_1 \cdot I_s \cdot L . \tag{102}$$

Die Abnahme der ω_1-Laserintensität ist proportional zum Produkt der Laserleistungen, linear abhängig von Raman-Streuquerschnitt und Teilchenzahl und umgekehrt proportional zur Linienbreite. Die Raman-Spektren werden durch den Imaginärteil von $\chi^{(3)}$ erzeugt und entsprechen somit denen aus konventioneller Raman-Spektroskopie mit Streuung in Vorwärtsrichtung. Interferenzeffekte und Liniendeformation, bedingt durch den Einfluß von Re $\chi^{(3)}$ und χ^{NR}, entfallen damit.

Schätzt man gemäß Abschnitt 2.5.2 die zu erwartende Leistungsänderung des Pumplasers in einem Fokusvolumen mit w_o = 20 m und b = 5 mm (vgl. S. 18) mit den Daten von S. 20 für Stickstoff und den Laserleistungen P_1=200W, P_s=200mW ab, so erhält man eine Leistungsänderung bei Stickstoff (10 mbar) im Maximum, J=8, von $\Delta P_1 = 1{,}4 \times 10^{-6}$W. Das entspricht einer Photonenzahländerung von $3{,}7 \times 10^{12}$ Photonen/s. Legt man eine Poisson-Statistik der Laser-Photonenemission zugrunde /106, 107/, so ergibt sich bei 200W Argon-Laserleistung als theoretische Grenze ein Signal-Rausch-Verhältnis von 160.

Entscheidend ist jedoch, daß der Leistungsverlust innerhalb des Argon-Laserresonators erfolgt.

Berechnet man mit den Argumenten von S.66 die Änderung der IC-Leistung durch den Verlust in der Grenze rein inhomogener Linienverbreiterung nach Gl. (80), so ergibt sich $\Delta P_1(IC) = 9{,}5 \times 10^{-5}$W, entsprechend eine Photonenzahländerung von $2{,}4 \times 10^{14}$ Photonen/s. Das Signal-Rausch-Verhältnis erreicht einen Grenzwert von 11 000.

Bei Anwendung von niederfrequenten Modulationstechniken (1kHz-30kHz) zur Signalerkennung bilden Störungen durch Laserintensitätsfluktuationen eine Nachweisgrenze /108/. Die Störungs-Frequenzanalysen von B.F. Levine und C.G. Bethea /109,110/ an einem synchron gepumpten, modengekoppelten Farbstofflaser zeigen jedoch ein Störungsminimum oberhalb 10 MHz, so daß bei diesen Modulationsfrequenzen eine Signaldetektion in der Nähe der theoretischen Rauschgrenze erreichbar wird. Eine quantenstatistisch begrenzte Rauschdichte oberhalb 10 MHz im fouriertransformierten Amplituden-Rauschspektrum eines Farbstoff-Ringlasers wird ebenfalls von J.L. Hall et al. in Ref. /111/ angegeben.
Auf die Probleme, die durch die Modulations-Seitenbänder mit nicht mehr vernachlässigbarem Frequenzabstand in Relation zur Raman-Linienbreite entstehen, Vor- und Nachteile einer dadurch bedingten Modenkoppelung im Ar^+-Ringlaser bzw. auf die Auswahl und Optimierung des Anregungs- und Detektorsystems, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr eingegangen werden. Das wichtigste Ergebnis der vorangegangenen Überlegungen ist, daß es bei Erreichen des theoretischen Signal-Rausch-Verhältnisses des intra-cavity-IRS gelingen sollte,

1. wegen der linearen Teilchenzahl- und Streuquerschnittabhängigkeit des stimulierten Raman-Effekts auch S- und O-Zweige zu vermessen (vgl. Abschnitt 4.4),

2. da keine dem CARS vergleichbare Erregerstrahlungsunterdrückung notwendig ist, auch Raman-Untersuchungen in unmittelbarer Nähe der Erregerlinie vorzunehmen.

Die Möglichkeit CARS- und IRS-Spektren simultan zu erzeugen, deren unterschiedliche Abhängigkeit von den Molekül- und Experimentparametern eröffnet ein interessantes Gebiet für vergleichende Untersuchungen.

6. Literaturverzeichnis

/ 1/ S.P.S. Porto and D.L. Wood, J. Opt. Soc. Am. 52, 251 (1962).

/ 2/ H. Berger, M. Faivre, J.P. Champion, and J. Moret-Bailly, J.Mol. Spectrosc. 45, 298, (1973).

/ 3/ M. Loete and H. Berger, J. Mol. Spectrosc. 68, 317 (1977).

/ 4/ G. Eckhardt, R.W. Hellwarth, F.J. McClung, S.E. Schwarz, D. Weiner, and E.J. Woodbury, Phys. Rev. Lett 9, 455 (1962).

/ 5/ P.D. Maker and R.W. Terhune, Phys. Rev. 137, A 801 (1965).

/ 6/ J.J. Barrett and R.F. Begley, Appl Phys. Lett. 27, 129 (1975).

/ 7/ A. Hirth, K. Vollrath, Opt. Commun. 18, 213 (1976).

/ 8/ U.I. Fabelinsky, B.B. Krynetzsky, V.A. Miskin, A.M. Prokhorov, A.D. Savel'ev, V.V. Smirnov, Opt. Commun. 20, 389 (1977).

/ 9/ D.N. Kozlov, A.M. Prokhorov, and V.V. Smirnov, J. Mol. Spectrosc. 77, 21 (1979).

/10/ A. Owyoung, C.W. Patterson, and R.S. McDowell, Chem. Phys. Lett 59, 156 (1978).

/11/ J. Boquillon, J. Moret-Bailly, R. Chaux, C.R. Acad. Sci (Paris) 284, 205 (1977).

/12/ A.D. May, M.A. Henesian, and R.L. Byer, Can. J. Phys. 56, 248 (1978).

/13/ J. Bendtsen, J. Raman Spectrosc. 2, 133 (1974).

/14/ A. Yariv: Quantum Electronics, 2nd Ed. (J. Wiley & Sons Inc. 1967).

/15/ N. Bloembergen: Nonlinear Optics (Benjamin, New York 1965).

/16/ D.C. Hanna, M.A. Yuratich, D. Cotter: Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules, in Springer Series in Optical Sciences 17, D.L. McAdam Ed. (Springer Verlag, Berlin 1979).

/17/ P.N. Butcher: Nonlinear Optical Phenomena, in Ohio State Univ. Engineering Publications (Columbus, Ohio, 1965).

/18/ Coherent Nonlinear Optics, Recent Advances, M.S. Feld and V.S. Letokhov Eds., in Topics in Current Physics Vol. 21 (Springer Verlag, Berlin, 1980).

/19/ G.L. Eesley: Coherent Raman Spectroscopy (Pergamon Press, Oxford, 1981).

/20/ Non-linear Raman Spectroscopy and Its Chemical Applications, W. Kiefer, D.A. Long Eds., in Series C - Mathematical and Physical Sciences, 93 (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1982).

/21/ A. Maitland and M.M. Dunn: Laser Physics (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1969).

/22/ W. Demtröder: Laser Spectroscopy, in Springer Series in Chemical Physics, V.I. Goldamskii, R. Gomer, F.P. Schäfer, J.P. Toennies Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1981).

/23/ G. Placzek in Handbuch der Radiologie, Bd. VI, Hrsg. E. Marx (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1934).

/24/ C. Flytzanis: Theory of Nonlinear Optical Susceptibilities, in Quantum Electronics, H. Rabin, C.L. Tang Eds., 1 Nonlinear Optics, Part A (Acad. Press, New York, 1975).

/25/ J.A. Giordmaine and W. Kaiser, Phys. Rev. 144, 676 (1966).

/26/ R.N. De Witt, A.B. Harvey, and W.M. Tolles, NRL Memorandum Report 3260 (1976).

/27/ P. Baierl, Dissertation, LMU München (1978).

/28/ S.A.J. Druet and J.-P. Taran, Progr. Quant. Electr. 7, 1 (1981).

/29/ P. Regnier, Thése, Paris, Note Technique ONERA 215 (1973).

/30/ G.G. Bjorklund, IEEE J. Quant. Electr. QE-11, 287 (1975).

/31/ W. Klöckner, Dissertation, LMU München (1977).

/32/ H.W. Schrötter and H.W. Klöckner, in Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, A. Weber Ed., Topics in Current Physics 11 (Springer Verlag, Berlin, 1979).

/33/ L. Schawlow and C.H. Townes, Phys. Rev. 112, 1940 (1958).

/34/ S.N. Bagayev. L.S. Vasilenko, V.G. Goldort, A.K. Dimitriyev, A.S. Dychkov, and V.P. Chebotayev, Appl. Phys. B 13, 291 (1977).

/35/ R.W.P. Drever, J.L. Hall, F.V. Kowalski, J. Hough, G.M. Ford, A.J. Munley, and H. Ward, Appl. Phys. B 31, 97 (1983), and to be published.

/36/ B.B. Snavely, in Dye Lasers, F.P. Schäfer, Ed., in Topics in Applied Physics 1 (Springer-Verlag, Berlin, 1973).

/37/ W.M. Tolles, R.D. Turner, Appl. Spectrosc. 31, 2 (1977).

/38/ R.T. Lynch, Jr, S.D. Kramer, H. Lotem and N. Bloembergen, Opt. Commun. 16, 372 (1976).

/39/ S.A. Akhmanov and N.I. Koroteev, Sov. Phys. Usp. 20, 899 (1977).

/40/ J.W. Nibler, G.V. Knighten in Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, A. Weber Ed., Topics in Current Physics Vol. 11 (Springer-Verlag, Berlin, 1979).

/41/ W. Nitsch and W. Kiefer, Opt. Commun. 23, 240 (1977).

/42/ W. Nitsch and W. Kiefer, J. Mol. Structure 45, 343 (1978).

/43/ M.R. Aliev, D.N. Kozlov, and V.V. Smirnov, JETP Lett. 26, 27 (1977).

/44/ T. Rabenau, Diplomarbeit, LMU München (1982).

/45/ A.E. Siegman, An Introduction to Lasers and Masers (McGraw Hill Book Company, New York, 1971).

/46/ A. Owyoung, Opt. Commun. 22, 3234 (1977).

/47/ W.R. Trutna and R.L. Byer, Appl. Optics 19, 301 (1980).

/48/ J.J. Barrett in Chemical Applications of Nonlinear Raman Spectroscopy, A.B. Harvey Ed. (Academic Press, Inc., New York, 1980).

/49/ V.M. Baev, T.B. Belikova, E.A. Sviridenko, A.F. Suchkov, Sov. Phys. JETP 44, 21 (1978).

/50/ H.W. Schröder, L. Stein, D. Frölich, B. Fugger, and H. Welling, Appl. Phys. 14, 377 (1974).

/51/ O. Lindig in Landolt Börnstein 8, 3-491 (Springer-Verlag, Berlin, 1962).

/52/ A.G. Fox and T. Li, IEEE J. Quant. Electr. 51, 80 (1963).

/53/ T. Li, Bell Syst. Tech. J. 44, 917 (1965).

/54/ S.A. Collins, Jr., Appl. Optics 3, 1263 (1964).

/55/ H. Kogelnik, T. Li, Appl. Optics 5, 1550 (1966).

/56/ H. Kogelnik in Proc. Symp. on Quasi Optics, 333 (Polytechnic Press, Brooklyn, 1964).

/57/ G.D. Boyd, H. Kogelnik, Bell Syst. Tech. J. 41, 1347 (1962).

/58/ E.I. Gordon, A.D. White, and J.D. Rigden in Proc. Symp. on Opt. Masers, 309 (Polytechnic Press, Brooklyn 1963).

/59/ E.I. Gordon, E.F. Labuda, and W.B. Bridges, Appl. Phys. Lett. 4 178 (1964).

/60/ T.F. Johnston, Ir., W. Proffitt IEEE J. Quant. Electr. QE-16, 483 (1980), T.F. Johnston, Ir., W. Proffitt, in Focus on science 3, No. 1 (Coherent, 1980).

/61/ T. Baer, F.V. Kowalski, and J.L. Hall, Appl. Opt. 19, 31 (1980).

/62/ G. Birnbaum, Proc. IEEE 55, 1015 (1967).

/63/ N.G. Basov and V.S. Letokhov, Sov. Ph. Usp. 11, 855 (1969).

/64/ R.E. Drullinger, K.M. Evenson, D.A. Jennings, F.R. Petersen, J.C. Bergquist, Lee Burkins, H.-U. Daniel, Appl. Phys. Lett. 42, 137 (1983).

/65/ M.D. Levenson, M.L. Report No. 2015, Stanford Univ., Stanford Calif., (1971).

/66/ S. Gerstenkorn and P. Luc, Atlas du spectre d'absorption de la molécule de l'iode, 14 800-20 000 cm^{-1} (Editions du CNRS, Paris, 1978).

/67/ S. Gerstenkorn and P. Luc, J. of Molec. Spectrosc. 77, 310 (1979).

/68/ M.D. Levenson and A.L. Schawlow, Phys. Rev. A 6, 10 (1972).

/69/ H.J. Foth, F. Spieweck, Chem. Phys. Lett 65, 347 (1979).

/70/ R. Castell, K. Wickert and W. Demtröder, Opt. Commun. (in preparation).

/71/ A. Weber, in The Raman Effect, A. Anderson Ed. (Marcel Dekker, New York, 1971).

/72/ W. Nitsch, Dissertation, LMU München (1977).

/73/ D.A. Long, Raman Spectroscopy (McGraw Hill, New York, 1977).

/74/ G. Herzberg, Molecular spectra and Molecular Structure; I. Spectra of Diatomic Molecules, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (D. van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1950, 1966).

/75/ J.K.G. Watson, J. Mol. Spectrosc. 45, 99 (1973).

/76/ J.P. Boquillon and R. Bregier, Appl. Phys. 18, 195 (1979).

/77/ A. Owyoung, in Laser Spectroscopy IV, in Springer Series in Optical Sciences 21, H. Walther and K.W. Rothe Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1979).

/78/ R.L. Byer, M. Duncan, E. Gustavson, P. Oesterlin, and F. Konig, in Laser Spectroscopy V, in Springer Series in Optical Sciences 30, A.R.W. McKellar, T. Oka and B.P. Stoicheff Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1981).

/79/ S.Q. Mao, R. Saint-Loup, and H. Berger (private communication).

/80/ J.J. Valentini, P. Esherick, and A. Owyoung, Chem. Phys.Lett. 75, 590 (1980).

/ 81/ G. Poussigue, E. Pascaud, J.P. Champion, and G. Pierre, J. Mol. Spectrosc. 93, 351 (1982).

/ 82/ J.E. Lolck, A.G. Robiette, R.L. Brown, and R.H. Hunt, J. Mol. Spectrosc. 92, 229 (1982), J.E. Lolck and A.G. Robiette, Chem. Phys. Lett. 64, 195 (1979).

/ 83/ G. Guelachvili, Nouv. Rev. Opt. Appl. 3, 317 (1972).

/ 84/ G. Pierre, J.P. Champion, G. Guelachvili, E. Pascaud, and G. Poussigue, J. Mol. Spectrosc. (in press).

/ 85/ J.E. Lolck and A.G. Robiette, Chem. Phys. Lett. 64, 195 (1979).

/ 86/ H. Frunder, D. Illig, H. Finsterhölzl, H.W. Schrötter, B. Lavorel, G. Roussel, J.C. Hilico, J.P. Champion, G. Pierre, and G. Poussigue, and E. Pascaud, submitted to Chem. Phys. Lett. (1983).

/ 87/ J. Moret-Bailly, Cah. Phys. 15, 237 (1961).

/ 88/ W.B. Roh, Technical Report AFAPL-TR-77-47 (Syst. Res. Laboratories, Dayton, Ohio, 1977).

/ 89/ D. Bermejo, R. Escribano, J.M. Orza, J. Mol. Spectrosc. 65, 345 (1977).

/ 90/ J. Herranz and B.P. Stoicheff, J. Mol. Spectrosc. 10, 448 (1983).

/ 91/ H. Berger, J. Mol. Spectrosc. 66, 55 (1977).

/ 92/ E. Amaldi, G. Placzek, Z. f. Phys. 81, 259 (1933).

/ 93/ D.M. Dennison, G.E. Uhlenbeck, Phys. Rev. 41, 313 (1932).

/ 94/ W.S. Benedict, E.K. Phyler, and E.D. Tidwell, J. Chem. Phys. 32, 32 (1960).

/ 95/ B. Brault, K. Natahari Rao, Š. Urban, and D. Papoušek, in preparation.

/ 96/ B. Cloppenburg, Diplomarbeit, LMU München (1977).

/ 97/ H. Frunder, H. Finsterhölzl, H.W. Schrötter, Š. Urban, and D. Papoušek, at 8. Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy (Tours, Frankreich, 1983).

/ 98/ D. Papoušek, V. Špirko, in Topics in Current Chemistry, F.L. Boschke Ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1976).

/ 99/ H. Finsterhölzl, priv. Mitteilung.

/100/ H.B. Jensen and S. Brodersen, J. Raman Spctrosc. 8, 103 (1979)

/101/ J. Kauppinen, P. Jensen, and S. Brodersen, J. Mol. Spectrosc. 83, 161 (1980).

/102/ A.B. Hollinger and H.L. Welsh, Can. J. Phys. 56, 974 (1978).

/103/ E. Riedle, H.J. Neusser, and E.W. Schlag, J. Chem. Phys. 75, 4231 (1981).

/104/ S.C. Wang, Phys. Rev. 34, 243 (1929).

/105/ W.J. Jones, in /20/ S. 476.

/106/ F.T. Arecchi, Phys. Rev. Lett. 15, 912 (1965).

/107/ C. Freed and H.A. Haus, IEEE J. Quant. Electr. QE-2, 190 (1966).

/108/ A. Owyoung, Opt. Commun. 22, 323 (1977).

/109/ B.F. Levine and C.G. Bethea, IEEE J. Quant. Electr. QE-16, 85 (1980).

/110/ B.F. Levine and C.G. Bethea, Appl. Phys. Lett. 36, 245 (1980).

/111/ J.L. Hall, T. Baer, L. Hollberg, and H.G. Robinson, in Laser Spectroscopy V, A.R.W. McKellar, T. Oka, B.P. Stoicheff Eds., in Springer Series in Optical Sciences, Vol. 30 (Springer-Verlag, Berlin, 1981).

Danksagung

Herrn J. Brandmüller danke ich für das Interesse und die Anteilnahme am Fortgang dieser Arbeit sowie für bereitgestellte Institutsmittel.

Die Unterstützung und Förderung durch Herrn H.W. Schrötter und die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft eingesetzten Projektmittel ermöglichten effektive und freizügige Arbeitsbedingungen, für die ich mich an dieser Stelle besonders bedanken möchte.

Für Hinweise und klärende Gespräche danke ich Antonius Beckmann, für Spektrensimulationen Herbert Finsterhölzl, für Hinweise und Unterstützung bei elektronischen Problemen Koshi Fukushi (Gast aus Japan 1983), für Hilfe bei vorbereitenden Experimenten Dorothea Illig, für fachliche Ratschläge und zur Verfügung gestellte Geräte allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls Prof. Brandmüller sowie den Mitarbeitern des Lehrstuhls Prof. Walther, insbesondere dabei Herrn Steiner.

Für die sorgfältige Ausführung der feinwerktechnischen Arbeiten danke ich den Mitarbeitern der Sektionswerkstätten, insbesondere Herrn Höher, Herrn Deller und Herrn Rötzer, dessen Erfahrung und Können bei Glasarbeiten besonders zu würdigen ist.

Zum Abschluß, aber nicht zuletzt, bedanke ich mich bei Gabi Poralla, sowohl für die Reinschrift des Manuskripts, als auch für Geduld und Verständnis bei "Abwesenheit" des Experimentators in jeder Hinsicht.

Lebenslauf

Geboren am 2. Januar 1947 in Leipzig als Sohn des Arztehepaares Horst Frunder und Maria-Anna Frunder, geb. Gildemeister.
Schulbesuch in Leipzig, Greifswald und Jena von 1953 bis zum Abschluß mit Abitur 1965 in Jena.
Facharbeiterausbildung zum Physiklaborant von 1962 bis 1965 bei der Fa. Carl Zeiss in Jena.
Von 1965 bis 1968 Studium der Mathematik/Physik in Jena, von 1971 bis 1973 Physikstudium in Freiburg, von 1973 bis 1977 Studium mit Abschluß Physik/Diplom an der Ludwig- Maximilians-Universität in München.
Diplomarbeit am Lehrstuhl Prof. J. Brandmüller mit dem Thema: "Resonanz-Raman-spektroskopische Untersuchungen am Kaliumpermanganat-Ion".
Von 1978 bis 1979 Assistent bei Prof. D. Bäuerle an den Universitäten Osnabrück und Linz/Österreich. Mitarbeit an einem gemeinsamen Forschungsprojekt von D. Bäuerle und Fa. Philips/Aachen: "Spektroskopische Untersuchungen an CVD-Reaktionen".
Von 1979 bis 1983 Doktorand bei Prof. H.W. Schrötter am Lehrstuhl Prof. J. Brandmüller und vollbezahlte wissenschafliche Hilfskraft in der Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München.